Band 155 November 1957 Heft 1

KOLLOID ZEITSCHRIFT

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

and Zeitschrift für Polymere.

Organ für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft. Zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF FRANKFURT/MAIN

Patentteil: **J. REITSTÖTTER,** München

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Laboratorium für Mehl- und Eiweißforschung Hannover

Hess, Kurt (Hannover), Hans Mahl (Oberkochen) und Ernst Gütter (Oberkochen), Elektronenmikroskopische Darstellung großer Längsperioden in Zellulosefasern und ihr Vergleich mit den Perioden anderer Faserarten (mit 31 Abb. in 38 Einzeldarstellungen und 2 Tab.) 1

Aus dem Institut für Werkstoffkunde der Technischen Hochschule Dresden

Ehrlich, G. und D. Schulze, Vergleich zwischen spezifischer Oberfläche und Teilchengrößenverteilung von chemisch hergestellten Metallpulvern und deren Oxyden (mit 7 Abb. in 8 Einzeldarstellungen und 4 Tab.) 19

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Komenský Universität Bratislava (Tschechoslowakei)

Milička, L., Über eine neue Erklärung der elektrokinetischen Erscheinungen I (mit 7 Abb. und 1 Tab.) 32

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien)

Scheludko, A., Über das Ausfließen der Lösung aus Schaumfilmen (mit 6 Abb. und 2 Tab.) 39

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Schurz, J., Empirische Zusammenhänge zwischen den Fließkurven hochmolekularer Lösungen und den Eigenschaften der gelösten Moleküle, Teil II (mit 17 Abb. und 2 Tab.) 45

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Schurz, J., Empirische Zusammenhänge zwischen den Fließkurven hochmolekularer Lösungen und den Eigenschaften der gelösten Moleküle. Teil III (mit 5 Abb. und 1 Tab.) 55

Zur Besprechung eingegangene Bücher . . 65

Referate 65

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

QD549
K92

Mit 73 Abbildungen in 81 Einzeldarstellungen und 12 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **G. Klages**

Physikalisches Univ.-Institut Mainz

(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)

XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956.

Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

Aus dem Inhalt: I. Leitungswellen · II. Hohlrohrwellen · III. Resonanzkreise
IV. Erzeugung und Nachweis · V. Meßgeräte und -methoden
VI. Mikrowellenstrahler · Literatur · Sachregister

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Vom 23. bis 30. September 1958 wird der

3. INTERNATIONALE RHEOLOGENKONGRESS

verbunden mit einer internationalen Ausstellung von Meßinstrumenten, in

BAD OEYNHAUSEN

stattfinden.

Nähere Einzelheiten folgen in Bälde an dieser Stelle. Wegen Teilnahme und Anmeldung von Vorträgen wird gebeten, sich an die diesbezüglichen nationalen Gremien zu wenden, bzw. falls solche nicht bestehen, an das unterzeichnete Sekretariat.

Das Sekretariat: Dr. W. Meskat, Dormagen (Ndrrh.), Bahnhofstraße 9

5852-74

1958 beginnen zu erscheinen

RHEOLOGICA ACTA

ERGÄNZUNGSHEFTE ZUR KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Herausgegeben von

W. FRITZ, Braunschweig · **R. JUNG**, Stuttgart · **H. KROEPELIN**, Braunschweig
W. MESKAT, Leverkusen · **F. H. MÜLLER**, Marburg

Die RHEOLOGICA ACTA erscheinen zwanglos in Ergänzung zur Kolloid-Zeitschrift. Sie bringen speziell rheologische Arbeiten, Berichte und Vorträge. Wie in der Kolloid-Zeitschrift können die Arbeiten in deutscher, englischer und französischer Sprache publiziert werden, so daß auch dadurch, wie bei der Kolloid-Zeitschrift, der internationale Charakter dieses Publikationsforums gegeben ist.

Die RHEOLOGICA ACTA erscheinen zwanglos je nach Bedarf im Format der Kolloid-Zeitschrift und werden jeweils einzeln entsprechend dem Umfang berechnet.

Bezieher der Kolloid-Zeitschrift und Mitglieder der Deutschen Rheologen-Vereinigung und der Deutschen Rheologischen Gesellschaft erhalten einen Nachlaß von 20% auf den jeweiligen Preis.

***Nummer 1** wird die Vorträge und Diskussionen der Rheologischen Arbeitstagung der Deutschen Rheologen-Vereinigung in Bad Oeynhausen vom 25. September 1957, ergänzt durch einige Vorträge der gemeinsamen Berliner Rheologen-Tagung 1956 bringen und etwa im Februar 1958 erscheinen. Nähere Angaben im nächsten Heft der „Kolloid-Zeitschrift".*

Es empfiehlt sich also sofortige Bestellung, wobei die Bezieher der Kolloid-Zeitschrift am besten durch diejenige Buchhandlung, durch welche sie die Zeitschrift abonniert haben, unter Hinweis auf dieses Abonnement, die Mitglieder der beiden Rheologen-Gesellschaften unter Hinweis auf ihre Mitgliedschaft, bestellen.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

Zeitschrift für reine und angewandte Kolloidwissenschaft einschließlich der makromolekularen Substanzen

Herausgegeben von

F. Horst Müller
Marburg

Joachim Stauff
Frankfurt a. M.

Aus dem Inhalt der nächsten Hefte:

W. J. Schmidt (Gießen): Polarisationsoptik an Rißstreifen aus Suprotherm

K. Wolf (Ludwigshafen) und Mitarbeiter: Der Einfluß langkettiger Verzweigungen auf Temperaturlage und Form des dielektrischen und mechanisch-dynamischen Verlusthauptmaximums von Polyvinylacetat bei der Frequenz $2{,}10^6$ Hz

D. M. C. McEwan (Granada): Fourier transform methods for studying X-ray scattering from lamellar systems II

F. Pohlit und Mitarb. (Frankfurt a. M.): Zur Papierelektrophorese in feuchter Kammer

H. Thiele und Mitarb. (Kiel): Über Gele als Salze von Polyelektrolyten

G. Naeser und Mitarb. (Duisburg): Der Einfluß einer mechanischen Verarbeitung auf das Reaktionsvermögen von festen Stoffen

E. Vincke und Mitarb. (Hamburg): Über das Äquivalentgewicht des Heparins

H. Thurn und Mitarb. (Ludwigshafen): Vergleichende dielektrische und mechanische Messungen bei $2{,}10^6$ Hz an einigen weichgemachten Hochpolymeren

K. Altenburg (Berlin): Die Schallgeschwindigkeit in entropie-elastischen Medien

W. Wachs und Mitarb. (Berlin): Versuche zur Bestimmung der Assoziation der α-Monoglyceride stereoisomerer 6- und 9-Octadecensäuren

W. Holzmüller (Leipzig): Viskose Verformbarkeit und Fließen als Platzwechselvorgang

S. Suzuki (Tokio): Bemerkungen über die elektronenmikroskopisch beobachtete Alterung von $Al(OH)_3$

G. H. Bolt und Mitarb. (Wageningen): The negative adsorption of anions by clay suspensions

Th. Nemetschek (Düsseldorf): Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Mullit

T. Katsurai und Mitarb. (Tokio): Über die Farbstoffe, die spontan zerspringen

F. H. Müller und Mitarb. (Marburg): Spreitungsmessungen am Mischfilmsystem Polystyrol-Ö säure

H. Prietzschk (Dormagen): Die Kristallstruktur des Polycarbonats aus 4,4′-Dioxydipheynl-2,2-propan

H. Mahl (Oberkochen): Über Veränderungen von Seifenpartikeln bei Ultrabeschallung

L. Langmaack (Walsrode): Die viskosimetrische Bestimmung des Durchschnittspolymerisationsgrades von verschiedenen Alginattypen und deren Veränderung beim thermischen Abbau

K. H. Hellwege und Mitarb. (Darmstadt): Ultrarotspektrum im Hochvakuum kondensierter Abbauprodukte des Polyäthylens

S. Kästner (Berlin): Zur phänomenologischen Theorie der Visko-Elastizität II

Z. László (Budapest): Über die Frequenzabhängigkeit der Wechselstromelektroosmose IX

A. Hartmann (Hannover): Über die Wechselwirkung von Polyvinylchlorid und Weichmachern III

A. Hartmann (Hannover): Über die Assoziation von Phthalsäure- und Phosphorsäure-Estern und deren Mischassoziation mit einigen Alkylchloriden

L. Dintenfass (St. Peters NSW): Adsorption and surface characteristics of some pigments

und andere

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften

Band 155 November 1957 Heft 1

Aus dem Laboratorium für Mehl- und Eiweißforschung Hannover

Elektronenmikroskopische Darstellung großer Längsperioden in Zellulosefasern und ihr Vergleich mit den Perioden anderer Faserarten[1])

Von Kurt Hess) (Hannover), Hans Mahl**) (Oberkochen) und Ernst Gütter**) (Oberkochen)*

Mit 31 Abbildungen in 38 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 7. Mai 1957)

Einführung

Für synthetische Fasern[2]) war durch Kleinwinkelreflexe auf dem Meridian in Röntgenfaserdiagrammen (Netzebenenabstände 80 bis ~ 200 Å) die periodische Wechselfolge gittergeordneter und gitterungeordneter Abschnitte in Faserlängsrichtung erwiesen worden[3]), wodurch ein unerwartetes Prinzip für den Bau dieser Fasern wahrscheinlich wurde (Abb. 1).

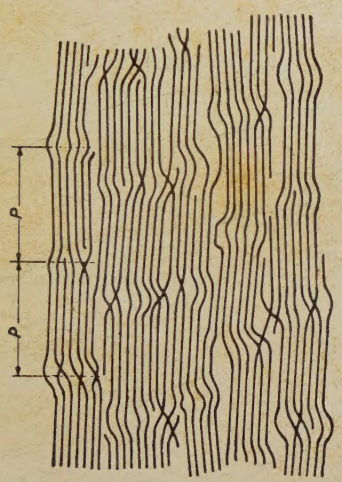


Abb. 1. Schema des mizellaren Baues für vollsynthetische Fasern (Polyamide, Polyurethan, Polyester und Polyäthylen) nach Hess/Kiessig (1942); P = Periodizität

Bei Fasern aus Polyvinylalkohol war nach der Kontrastierung durch Einlagerung von Jod auch im Elektronenmikroskop eine Periode feststellbar, deren Größe (durchschnittlich etwa 150 ÅE) befriedigend mit der der Röntgenperiode (159 ÅE) übereinstimmte[4]). Bei Zellulosefasern waren röntgenographisch zunächst keine Perioden dieser Art feststellbar[5]). Im folgenden wird über elektronenmikroskopische Beobachtungen an Zellulosefasern nach Einlagerung von Jod und Thallium und vergleichend über weitere Versuche an PVA-Fäden berichtet.

Bei allen untersuchten Zellulosefasern (gefällt und nativ/mercerisiert) zeigen sich nach der Kontrastierung im EM ähnliche Periodizitäten wie bei den PVA-Fäden, die in Abhängigkeit vom Material durch eine große Periode zwischen 500 und 800 ÅE und jeweils eine oder mehrere Unterperioden mit 60 bis etwa 200 ÅE (300 ÅE bei Ramie) charakterisiert sind.

Da die bekannte chemische Konstitution von PVA eine chemische Bindung des Kontrastmittels durch periodisch angeordnete affine Fremdgruppen ausschließt, dürfte aus Analogiegründen eine chemische Ursache für das Auftreten der beobachteten Perioden auch für Zellulose entfallen, zumal dem auch kein analytisches Argument entgegensteht. Wir nehmen also für Zellulose ebenfalls das in Abb. 1 gegebene Strukturschema mit dem periodischen Wechsel gittergeordneter und gitterungeordneter Abschnitte an, bei dem die Fixierung des Kontrastmittels durch die gitterungeordneten Abschnitte erfolgt.

Die neuen Beobachtungen bei PVA und Zellulose schließen an ältere und oft bestä-

[1]) Vorläufige Mitteilungen Hess, K. und H. Mahl, Naturwiss. **41**, 86 (1954). – Hess, K., Physikal. Verhandl. **5**, 15 (1954).

*) Laboratorium für Mehl- und Eiweißforschung, Abt. Strukturchemie, Hannover, Am Kleinen Felde.

**) Abt. für Elektronenoptik der Firma Carl Zeiss, Oberkochen. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen wurden mit finanzieller Unterstützung der Arbeitsgemeinschaft für Elektronenoptik durchgeführt, wofür bestens gedankt sei.

[2]) Polyamide, Polyester, Polyurethane, Polyvinylalkohol u. a.

[3]) Hess, K. und H. Kiessig, Naturwiss. **31**, 17 (1943); Z. physikal. Chem. **193**, 196 (1944); Kolloid-Z. **130**, 10 (1953).

[4]) Hess, K., J. Colloid Sci. Suppl. **1**, 143 (1954).

[5]) Einen meridialen Reflex mit einem NEA von etwa 150 ÅE haben Clark, G. L. und E. A. Parker vor vielen Jahren für Kunstseiden angegeben, die indessen keine weitere Beachtung gefunden hat [Science **85**, 203 (1937)].

tigte Beobachtungen bei Kollagenfibrillen und anderen geformten Proteinen an. Sowohl bei nativen Sehnen[6]) als auch bei aus Lösung gefällten Präparaten[7]) wurden nach Behandlung mit Phosphorwolframsäure u. a.[7a]) im EM eine große Periode von etwa 640 ÅE und Unterperioden zwischen 60 und 200 ÅE ermittelt, nachdem schon vorher die große Periode durch Röntgen-Kleinwinkelstrahlung an unbehandelten Sehnen mit etwa gleicher Größe entdeckt worden war[8]). Bei dem Protein des als Schlauch ausgebildeten Schaftes der Trichocysten von Paramäcien, das dem Kollagenprotein sehr ähnlich ist[9]), beträgt die große Periode 550 ÅE. Bei Muskelfasern von Molusken wurde elektronenmikroskopisch eine Periode von etwa 145 ÅE beobachtet[10]). Die Ähnlichkeit der Erscheinungen bei den so verschiedenartigen Fasern überrascht und legt die Erwägung nahe, für alle Fasern ein gemeinsames Prinzip als Grundstruktur anzunehmen, wenn auch bei den Proteinfasern infolge der komplexen chemischen Zusammensetzung die Verhältnisse verwickelter zu sein scheinen (vgl. S. 12ff.).

Ausgangsfasern. Als Zellulosefasern wurden herangezogen verschiedene Muster einer hochverstreckten Viskose-Zellwolle (Colvadur der Glanzstoff-Courtaulds GmbH/Köln, Musterbezeichnungen (A) (B) (C) in Tab. 1), eine als Supercordura bezeichnete hochverstreckte Reifenseide aus Viskose (Dupont de Neymours/Wilmington/Dell/USA), eine hochverstreckte desacetylierte Azetatseide (Fortisan der Celanese Corp. of America), ein Fichtenzellstoff (Fasertracheiden; Modocord X der Firma Mo och Domsjö/Schweden), Baumwolle und Ramie (die natürl. Fasern wegen der besseren Anfärbbarkeit in merc. Zustand). Vergleichsweise werden weitere EM-Beobachtungen an PVA-Fasern mitgeteilt. PVA-Fasern verstreckt, getempert und mit Formalin gehärtet, Kuralon der Kurashiki-Rayon 3o. Ltd./Osaka/Japan).

Chemische Voraussetzungen

Vorangehend[11]) sind die Reaktionsbedingungen für die Einlagerung von Jod und Thallium in Zellulose festgelegt worden, die bei Gültigkeit des erwähnten Bauprinzips für synthetische Fasern auch für Zellulose eine Darstellung der Periodizitäten im Elektronenmikroskop erwarten lassen. Es ist danach möglich, die schweren Atome so in Zellulose einzulagern, daß sie sich praktisch auf die gitterungeordneten Faserbezirke beschränken und darin auch während der für die Präparierung notwendigen Faserbeanspruchung in einer solchen Konzentration gehalten werden, daß sie für eine Kontrastierung gegen die gittergeordneten Bezirke bei der EM-Beobachtung ausreichen.

So wird Jod bis zu einem Gehalt von etwa 12% (bez. auf Gewicht Ausgangsfaser) aufgenommen (im Röntgendiagramm der jodhaltigen Faser nur unveränderte Interferenzen der Zellulose) und verbleibt darin nach zwei- bis dreimaligem Aufschlagen in einem Desintegrator zwecks Defibrillierung mit einem für die Kontrastierung ausreichenden Restjodgehalt von etwa 1 bis 5%, wenn als Aufschlagflüssigkeit auf $p_H = 7$ gepuffertes Wasser verwendet wird. Bei den bisher herangezogenen Faserarten schwankte der kritische Jodgehalt in den Fasern, bei dem die gittergeordneten Bezirke von der Jodierung noch nicht erfaßt werden, nur unbedeutend. Werden höher jodierte Fasern herangezogen, bei denen Jod nachweislich auch in das Gitter eingetreten ist, muß die Behandlung mit Wasser entsprechend der Höhe des Jodgehaltes in den jodierten Ausgangsfasern öfter wiederholt werden, wobei das Gitter der Zellulose regeneriert wird[12]). Auch solche Präparate können für erfolgreiche EM-Aufnahmen durchaus geeignet sein, wenngleich das umfangreiche Versuchsmaterial zeigt, daß erst bei Einhaltung der angegebenen Versuchsbedingungen die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse befriedigt.

Bei der Thallisierung liegt die kritische Konzentration des Thalliums in den Fasern um etwa 6 bis 8% Tl (bzw. auf Gewicht Ausgangsfaser).

Für die Kontrastierung genügt in diesem Fall ein noch etwas geringerer Gehalt an Schweratom als im Falle der Jodeinlagerung, nach den bisherigen Erfahrungen 0,8 bis 2% Tl. Da das eingelagerte Thallium durch Wasser leicht aus den Fasern herausgelöst wird, wurden die thallisierten Fasern nach der Arbeitsweise von C. B. Purves[13]) mit Jodmethyl umgesetzt, wobei sich in den interkristallinen Bezirken unter gleichzeitiger Substitution der Zellulose durch Methyl Thalliumjodid bildet, das in Wasser praktisch unlöslich ist, wodurch eine Steuerung der wirkungsvollen Einlagerung durch höhere Thalliumgehalte vor dem Aufschlagen entfällt.

---

[6]) Wolpers, C., Klin. Wschr. **22**, 624 (1943). – Schmitt, F. O., C. E. Hall und M. A. Jakus, J. Cell. Comp. Physiolog. **20**, 11 (1942); J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1234 (1942). – Grassmann, W., U. Hofmann und Th. Nemetschek, Naturwiss. **39**, 215 (1952); Z. Naturforschg. **7b**, 509 (1952).

[7]) Wohlfarth-Bottermann, K. E. und F. Krüger, Z. Naturforschg. **96**, 30 (1954).

[7a]) G. Ferink, Agrochem. u. Bodenkunde **1**, 431 (1952) [Ungar. Akad. Wiss.].

[8]) Wyckoff, R. W. G. und R. B. Corey, Proc. Soc. Exp. Biol. Med. **34**, 285 (1936). – Bear, R. S., J. Amer. Chem. Soc. **64**, 727 (1942). – Kratky, O. und A. Sekora, J. Makromol. Chem. [3] **1**, 113 (1943). – Bolduan, O. E. A. und R. S. Bear, J. Polymer. Sci. **5**, 159 (1950).

[9]) Jakus, M. A., J. Exp. Zool. **100**, 457 (1950).

[10]) Hall, C. E., M. A. Jakus und F. O. Schmitt, J. Appl. Phys. **16**, 459 (1943).

[11]) Hess, K., R. Steinmann, H. Kiessig und I. Avisiers, Kolloid-Z. **153**, 128 (1957); über ältere Auffassungen der Vorgänge bei der Anfärbung von Cellulose mit Jod und Farbstoffen vgl. auch die neuere Darstellung bei A. Frey-Wyssling und K. Mühlethaler, Fortschritte d. Chemie organischer Naturstoffe **8**, 1 (1951).

[12]) Hess, K., R. Steinmann, H. Kiessig und I. Avisiers, l. c. 154f.

[13]) Harris, Ch. A. und C. B. Purves, Paper Trade J. **110**, 29 (1940). – Assaf, A. G., R. H. Haas und C. B. Purves, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 59 (1944).

Trotzdem haben wir der Jodierung im Rahmen der vorliegenden Untersuchung den Vorzug gegeben, wobei dahingestellt bleibt, ob dies berechtigt ist. Jedenfalls ist die Jodierung für die EM-Untersuchung bequemer.

Chemische Härtung. Bei der für die EM-Präparierung notwendigen Behandlung im Desintegrator werden die Fasern außerordentlich stark beansprucht, wobei gegebenenfalls eine über die Freilegung von Fibrillen hinausgehende Auflockerung bis zu feinsten Molekularsträngen erfolgt. Dadurch werden die Konturen unscharf, und im extremen Fall entstehen Massen, die nur teilweise noch einen Zusammenhang mit den ursprünglichen Fasern erkennen lassen. Man gewinnt den Eindruck, daß die Fibrillen durch Quellung in einen difform-diffusen Zustand[14]) übergehen, bei dem im Elektronenmikroskop günstigstenfalls nur noch undeutliche Relikte von Perioden zu erkennen sind (Abb. 2), während bei intakt gebliebenen Fibrillen deutliche Perioden in Form regelmäßiger, strichförmiger Schwärzungen auftreten (z. B. Abb. 3). Um den inneren Zusammenhalt in den Fasern bzw. den Fibrillen gegenüber diesen Veränderungen beim Aufschlagen zu festigen, hat sich eine Härtung der Fasern vor der Jodierung mit Formalin als wirkungsvoll erwiesen. Als Katalysator werden Schwefelsäure oder Borsäure verwendet.

Die Zusammensetzung der Härtungsflüssigkeit ist 10% Schwefelsäure, 23% Glaubersalz, 3 bis 15% Formaldehyd, Flottenverhältnis 1:50. Die mit Flüssigkeit bedeckte Faser wird 1 Std. bei 30° C, anschließend 2 Std. bei 40° C und 1 Std. bei 50° C erwärmt. Nach der Reaktion wird abgeschleudert, mit Wasser säurefrei gewaschen, die feuchte Faser 24 Std. bei 40° C im Trockenschrank vorgehärtet und schließlich 5 Std. bei 100° C nachgehärtet. Der Gehalt an Formaldehyd in den gehärteten Fasern beträgt 0,2 bis 1%. Bei Verwendung von Borsäure enthalten die Lösungen 3% Borsäure und 3 bis 15% Formaldehyd. Die Fasern werden in dieser Lösung 20 Std. auf 40° C, nach dem Absaugen 24 Std. im Trockenschrank auf 40° C und schließlich 5 Std. auf 100° C erhitzt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und einstündigem Aufkochen mit destilliertem Wasser wird 1 bis 2 Std. im Trockenschrank bei 100° C behandelt. Der CH_2O-Gehalt der Fasern beträgt etwa 0,2 bis 1%, bei Ramie bis 2,8% (Abb. 4). Durch die Formalisierung nimmt die Jodaufnahme ab (Abb. 5).

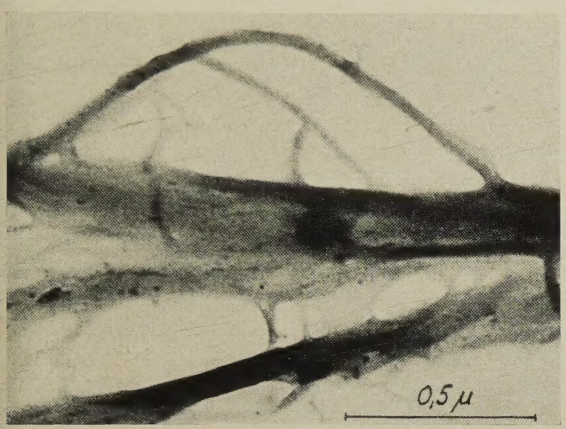
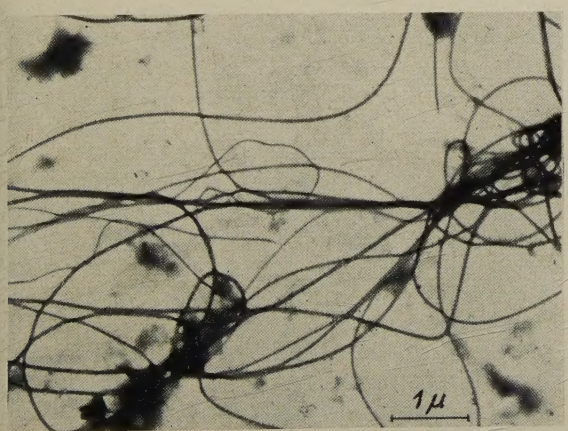


Abb. 2. EM-Aufnahme Colvadur (C) jodiert und aufgeschlagen (2% Jod) [G/56/009] V: 50000:1, stark deformierte Fibrillen mit Relikten von Perioden, Fibrillenbreite b: 700 Å, 350 Å, 250 Å, Perioden P: 100—200 Å

Präparierung für die EM-Beobachtung

Aufschlagbedingungen. Als Desintegrator wurde der Homogenisator der Firma

[14]) Vgl. diesen Zustand auch bei den thallisierten Zellulosefasern in Abb. 16 sowie bei den Schnittpräparaten an Zellulosefasern nach der Thalliumbehandlung in der Arbeit von Asunmaa, S., Svensk. Papperstidn. **57**, 367 (1954).



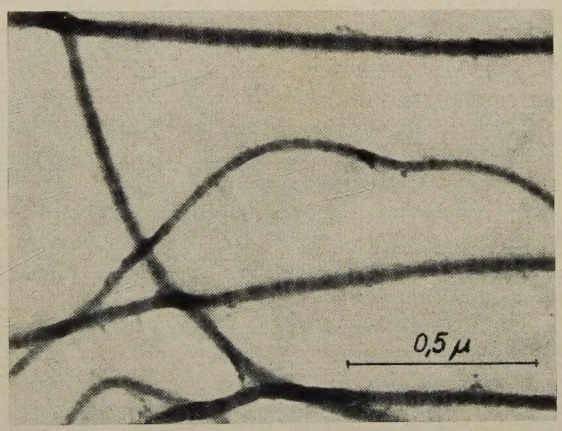


Abb. 3. EM-Aufnahme Colvadur (A) jodiert und aufgeschlagen (5% Jod) [M/53/464]
a) V:10000:1, b) V: 50000:1, b: 240 Å, 400 Å, P: 100—160 Å, 650—700 Å

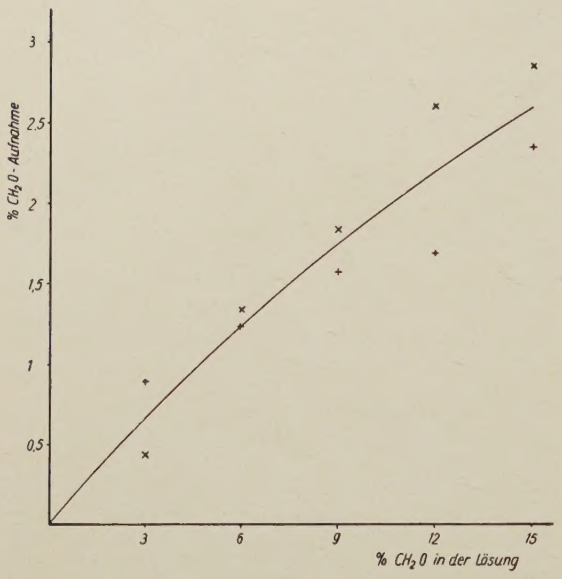


Abb. 4. CH_2O-Aufnahme durch Ramie merc. in Abhängigkeit vom CH_2O-Gehalt der Formalisierungsflüssigkeit

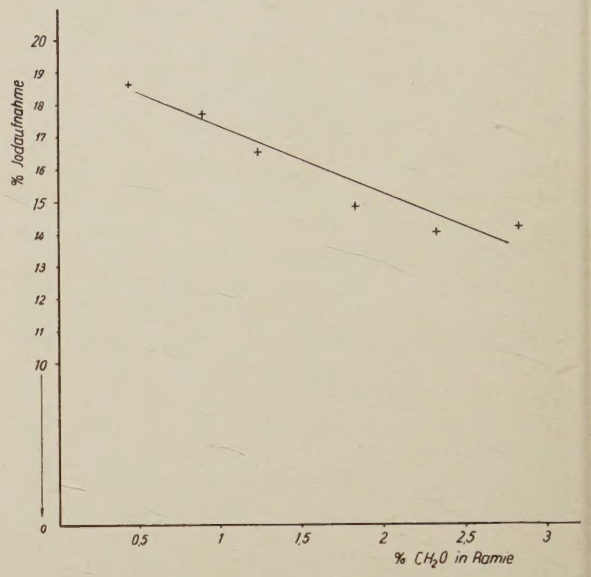


Abb. 5. Jodaufnahme durch Ramie merc. aus Lösung mit 7,5% Jod und 10% JK in Abhängigkeit vom CH_2O-Gehalt der Fasern

E. Bühler/Tübingen verwendet (Umlaufvolumen 20 ccm, 10000 U/min). Die Aufschlagflüssigkeit war mit Leitungswasser oder Eiswasser gekühlt. Die jodierte Faser (lufttrocken) wurde in millimetergroße Stücke zerschnitten und zur Entfernung von „Schmutz" zunächst etwa 1 min (Flottenverhältnis 1 : 100) aufgeschlagen, nach kurzem Sedimentieren von der überstehenden Flüssigkeit mit einer Pipette getrennt und erneut 10 min wie oben mit 20 ccm Wasser aufgeschlagen. Nach dem Zentrifugieren (5 bis 10 min, 500 U/min) wurden anschließend der überstehenden Flüssigkeit die Proben entnommen. Gegebenenfalls wurde ein zweites Mal 10 min aufgeschlagen. Der Jodgehalt der untersuchten Präparate wurde in parallelen Auswaschreihen unter Einhaltung der bei der Präparierung beanspruchten Zeiten und Flüssigkeitsvolumina ermittelt. Wie vergleichende Analysen am aufgeschlagenen Material bestätigten, sind die in dieser Weise bestimmten Jodwerte hinreichend genau. In Tab. 1 sind die Jodgehalte – soweit festgestellt – neben dem Ausgangsjodgehalt der Fasern angegeben, beide in Prozent Jod bezogen auf jodfreie Faser.

Als Wasch- und Aufschlagflüssigkeit diente Wasser, das durch Zitrat- oder Boratpuffer auf konstantes p_H etwa 7 eingestellt war (Salzkonzentration 0,3 und 3,5%). Gelegentlich wurden Benzol oder Toluol als Aufschlagflüssigkeit verwendet (Abb. 11), worin die Defibrillierung aber schwieriger erfolgt. Außerdem verläuft der Tropfen leicht beim Aufbringen auf den Objektträger.

Verwendet wurde das elektrostatische Gerät der Firma C. Zeiss/Oberkochen, Modell EM 8 II. Im allgemeinen wurde zur möglichst weitgehenden Objektschonung bei der verhältnismäßig niederen elektronenoptischen Vergrößerung von 5000 : 1 aufgenommen (kleine Bestrahlungsintensität). Zur Sichtbarmachung der Perioden wurden Nachvergrößerungen bis 100000 : 1 angewendet.

Ergebnisse

Große Perioden und Unterperioden bei natürlichen und künstlichen Zellulosefasern. a) Jodierte Fasern. Die Beobachtungen im Elektronenmikroskop sind beispielsweise in Tab. 1 (vgl. dazu Abb. 7, 8, 9, 10, 13 und 17) zusammengestellt. Fast ausnahmslos treten bei allen Faserarten der Zellulose beide Größenordnungen für die Perioden auf (kleinere Perioden zwischen 60 und 200 Å [bzw. 300 ÅE bei Ramie], große Perioden zwischen 500 und 800 ÅE). Dabei ist beachtlich, daß Fibrillen mit nur einer kleineren Periode neben Fibrillen beobachtet werden, die nur die große Periode erkennen lassen. In anderen Fibrillen desselben Präparates erkennt man die große Periode zusammen mit einer kleineren als Unterperiode (Abb. 6, 8, 10, 11).

Die Breite der Faserelemente, an denen diese Perioden beobachtet werden, schwankt

Tabelle 1

Lange EM- und Röntgenperioden in Längsrichtung bei Fasern

Faserart	Atomeinlagerung % Jod		% Thallium	beobachtete Längsperioden in ÅE					
	% H_2CO	vor d. Aufschlag. (angenähert)	nach		EM ÅE (durchschnittlich)		Nr. der Aufnahme	wiedergegeben in Abb.	Röntgenkammer f. kleine Beugungswinkel*)	Nr. der Aufnahme
Zellulosefasern										
Viskose-Zellw. (hochverstr.)										
Colvadur (A) 1953	0	18	5		100—160	650—700	M/53/ 448—455 464—467	6 (454) 3, 3a (464)	150	K 3835**)
Colvadur (A)	0	18	5**)		250 (140—300)	750	G/54/ 163—167	7 (163)		
Colvadur (B) 1954	0		8		80—100	600—700	G/54/ 168—171	8 (169)		
					100—200	~800		9 (168)		
					100	700		10 (170)		
Colvadur (B) 1954	0		4,5		—	600—700	G/54/ 173, 175	11 (175)		
Colvadur (C) 1956	0,4	14	6		170	500	G/56/075	12 (075)		
						500	G/56/076	13 (076)		
Colvadur (C) 1956		11,3	1		100—200	—	G/56/009, 013, 016	2 (009)		
Colvadur (A)			5						~200	K 4167
Colvadur (A)				7					~164	K 4182
Viskose-RT (hochverstr.)										
Supercordura (USA)	0		2		80—100	(700?)	G/54/185a, b 186	14a, b, c (186)	137 (naß) 110 (trock.)	K 4598 geschätzt
Reifencord									142 (naß) 112 (trock.)	K 4496 K 4549
Fichtenzellstoff (Fasertracheiden)										
Modocord X (Schw.)			4		—	700	G/54/189, 190	15 (189)		
Modocord X (Schw.)	0,3		1,5		150—250	700	G/56/ 111—113, 115, 116	17 (111)		
Ramie merc.				8,3	150(?)	400—500	G/55/086	16 (086)		
Ramie merc.			10		100	—	G/55/089, 091			
Ramie merc.	0,44		1		110(?)	300	G/56/080,	18 (080)		
	0,44		3,3			500	087			
Baumwolle merc.			10		100 (bis 200)	—	G/55/083, 092			
Baumwolle merc.	1,4		3		100—120 (?)	300—500	G/56/095, 094, 098	19 (094)		
Kollagenfasern							*Autoren*			*Autoren*
Schwanzsehne (Kängeruh)	1,5% P—WO_3								629—665	Bolduan u. Bear (1949)
Schwanzsehne (Katze)	P—WO_3					640	C. Wolpers (1943)			
Schwanzsehne (Katze)	P—WO_3				60	640	W. Grasmann (1952)			
Kollagen (Schwanzsehne Ratte) gefällt					60	640	K. E. Wohlfahrt-Bottermann (1954)		640	Wyckoff u. Corey (1936)
Synthetische Fasern							*Nr. d. Aufnahme*			*Nr.d.Aufn.*
PVA Kuralon (Japan)	6		4		150—300	700	M/53/ 435—447	28 (443)	159	K 2097

*) Die angegebenen Werte bei den gefällten Zellulosefäden sind von H. Kiessig (Fa. Glanzstoff-Courtaulds GmbH/Köln) nach einer kurzen hydrolytischen Behandlung der Fasern oder nach dem Tempern der Fasern in Wasser bei etwa 200° C gemessen worden. **) Probe nach 5 Monaten wieder beobachtet.

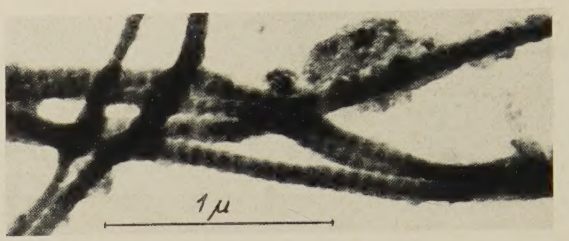


Abb. 6. Colvadur (A) jodiert und aufgeschlagen (5% Jod) [M/53/449]
V: 30000:1 b: 470 Å, 1300 Å P: 670 Å, vgl. auch Abb. 20a (Photometerkurve)

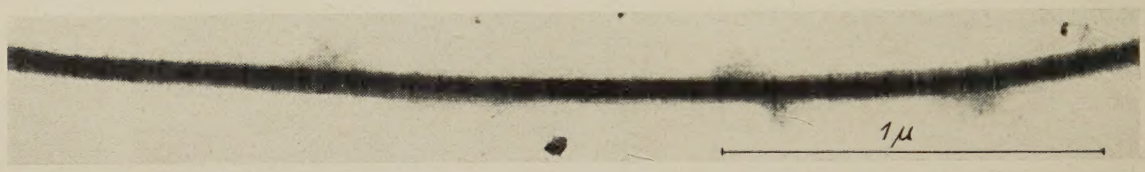


Abb. 7. Colvadur (A) Präparat wie Abb. 6 nach 5 Monate Alterung [G/54/164] V: 50000:1 b: 650 Å P: 254 Å, 740 Å

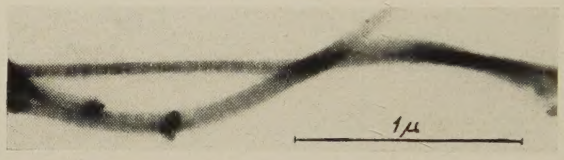


Abb. 8. Colvadur (B) jodiert und aufgeschlagen (8% Jod) [G/54/169]
V: 30000:1 b: 500 Å, P: 80—100 Å, 600—700 Å

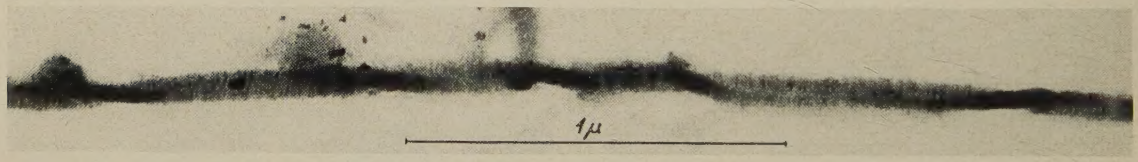


Abb. 9. Colvadur (B) jodiert und aufgeschlagen (8% Jod) [G/54/168] V: 50000:1 b: 400 Å P: 100—200 Å, 800 Å

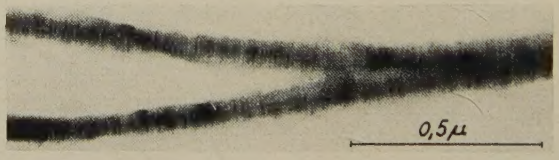


Abb. 10. Colvadur (B) jodiert und aufgeschlagen (8% Jod) [G/54/170] V: 50000:1 b: 640 Å P: 100 Å, 700 Å

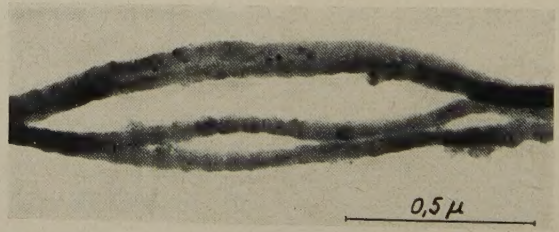


Abb. 11. Colvadur (B) jodiert und aufgeschlagen (Benzol, 4,5% Jod) [G/54/175]
V: 50000:1 b: 400 Å, 500 Å P: 600—700 Å.

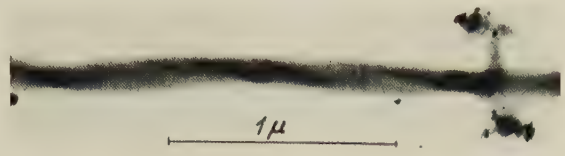


Abb. 12. Colvadur (C) jodiert und aufgeschlagen (6% Jod) [G/56/075] *V*: 30000:1 *b*: 800 Å *P*: 500 Å

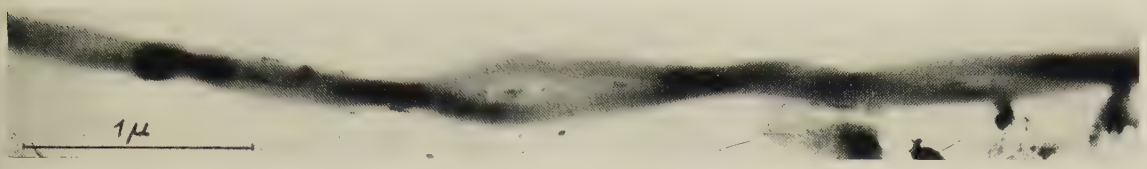


Abb. 13. Colvadur (C) jodiert und aufgeschlagen (6% Jod) [G/56/076] *V*: 30000:1 *b*: 1100 Å *P*: 170 Å, 500 Å

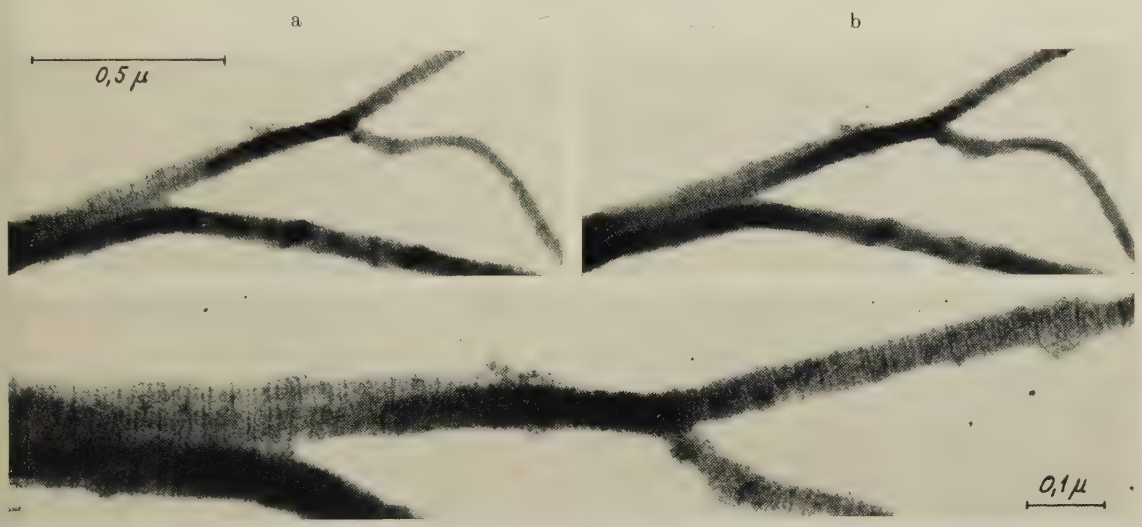


Abb. 14a–c. Supercordura jodiert und aufgeschlagen (Benzol, 2% Jod) [G/54/185a, b] a) und b) etwas verschieden fokussiert, *V*: 50000:1 *b*: 500 Å *P*: 80—100 Å; c) teilweise Vergrößerung von a) *V*: 100000:1

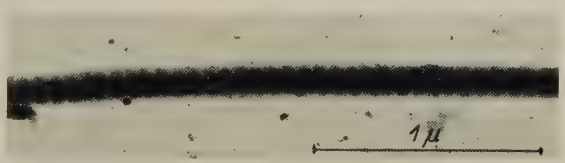


Abb. 15. Modocord X jodiert und aufgeschlagen (Benzol, 1,5% Jod) [G/54/189]
V: 30000:1 *b*: 1300 Å *P*: 700 Å

Abb. 16. Ramie merc. thallisiert/methyliert und aufgeschlagen (8,3% Thallium) [G/55/086]
V: 20000:1 *b*: 400—500 Å *P*: ~ 150 Å

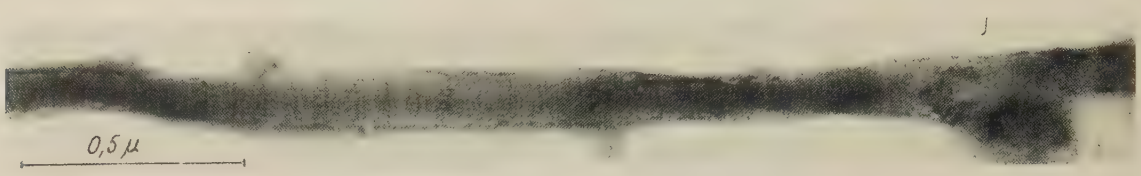


Abb. 17. Modocord X (0,3% CH_2O) jodiert und aufgeschlagen (1,5% Jod) [G/56/111] *V*: 60000:1 *b*: 1000 Å *P*: 150—250 Å, 760 Å

zwischen etwa 100 ÅE und etwa 1000 bis 2000 ÅE, wie z. B. bei Zellstoff, Ramie und Baumwolle (vgl. im übrigen die in den Bildtexten angegebenen Meßwerte für die Fibrillenbreite *b*). Die obere Grenze für die Breite entspricht den Fibrillen der Sekundärwand, wie sie nach Untersuchungen verschiedener Autoren[15]) generell als Bauelemente in pflanzlichen Zellwänden vorkommen und die aus den Grundfibrillen mit einer Dicke von etwa 100 bis 300 ÅE bestehen[16]).

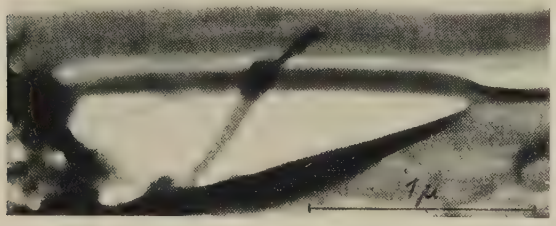


Abb. 18. Ramie merc. (0,44% CH_2O) jodiert und aufgeschlagen (1% Jod) [G/56/080] *V*: 30000:1 *P*: 110 Å, 300 Å

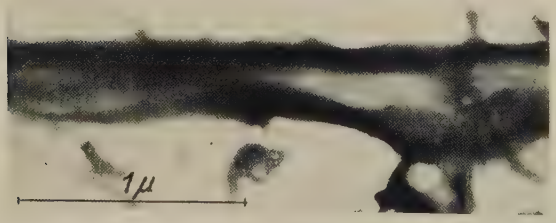
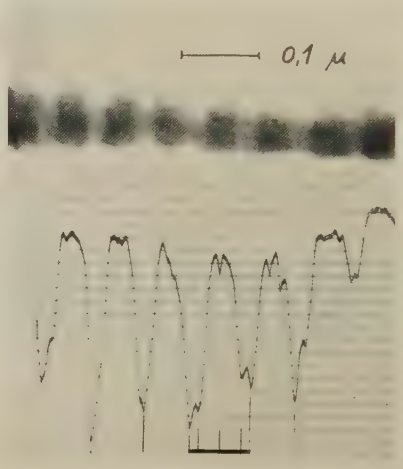


Abb. 19. Baumwolle merc. (1,4% CH_2O) jodiert und aufgeschlagen (3% Jod) [G/56/094] *V*: 30000:1 *P*: 100—120 Å, 400—500 Å

In vielen Fällen erkennt man bei den aufgeschlagenen Präparaten auch diese Grundfibrillen, in denen sich die beschriebenen Perioden ebenfalls zum Teil mit überraschender Exaktheit abzeichnen. In Abb. 18 und 19 erscheinen die Spaltfibrillen bandförmig.

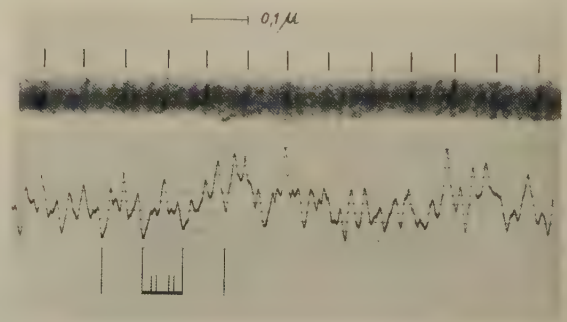
Es ist beachtlich, daß eine Aufgliederung in Fibrillen beim Aufschlagen nicht nur bei den nativen Fasern, sondern ähnlich auch bei den künstlichen, gefällt-verstreckten Zellulosefäden zu beobachten ist.

Photometrierung. Die strichförmige Ausbildung der Schwärzungen in den EM-



20a

Abb. 20a. Photometerkurve für die Periodizität von Colvadur (A) entsprechend Abb. 6

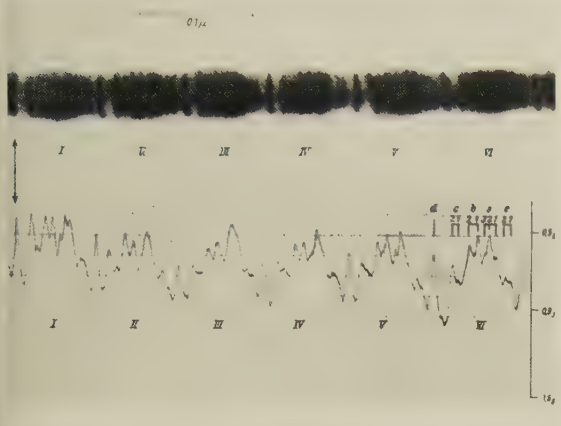


20b

Abb. 20b. Photometerkurve für die Periodizität von Colvadur (A) entsprechend Abb. 7 (5 Monate Alterung des jodierten Präparates)

[15]) Wergin, W., Protoplasma **32**, 127 (1938). – Anderson, J. B. und T. Kerr, Ind. Eng. Chem. **30**, 48 (1938). – Kerr, T., Protoplasma **27**, 229 (1937); Text. Res. J. **16**, 249 (1943). – Bailey, J. W. und E. E. Berkley, Amer. J. Bot. **29**, 231 (1942).

[16]) Hess, K., H. Kiessig und J. Gundermann, Z. physikal. Chem. (B) **49**, 64 (1941). – Frey-Wyssling, A., K. Mühlethaler und R. W. E. Wyckoff, Experientia **4**, 475 (1948). – Preston, R. B., E. Nicolai, R. Reed und A. Millard, Nature (London) **162**, 665 (1948). – Hess, K., Kunsts. Zellw. **28**, 3 (1950).



20c

Abb. 20c. Photometerkurve für die Periodizität von Kollagen (EM-Aufnahme von Katzenschwanzsehne nach W. Grassmann) *V*: etwa 150000:1, *P*: 780 Å

20d

Abb. 20d. Colvadur (A) Ausschnitt aus Abb. 3b zum Vergleich mit Abb. 20c, *V*: etwa 100000:1 *P*: 100 bis 160 Å, 650—700 Å

Aufnahmen ermöglicht ihre Photometrierung. Wenn die Photogramme bei starken Nachvergrößerungen wegen des photographischen Korns auch Unregelmäßigkeiten aufweisen, so lassen die Photogramme doch deutlich die charakteristische Struktur der Periodizität erkennen.

Abb. 20a zeigt die Periodizität für Colvadur (A), entnommen der Aufnahme [M/53/449] (Abb. 6), Abb. 21 die große Periode für Fichtenzellstoff Modocord X, entnommen der Aufnahme [G/54/189] (Abb. 15). Die Darstellungen entsprechen weitgehend der von W. Grassmann[17]) für Kollagen (Katzenschwanzsehne) gegebenen (Abb. 20c), worauf wir unten zurückkommen.

Ausbildung der Perioden in verschiedenen Objektbereichen. Abb. 14a und b geben Aufnahmen einer Fibrille von Supercordura (Durchmesser 400 bis 1000 Å), die etwas verschieden fokussiert sind. Abb. 14c stellt eine Ausschnittsvergrößerung von 14a dar. Es ist wahrscheinlich, daß die beobachtete Periode von 80 bis 100 Å nicht auf eine Randzone der Fibrille beschränkt ist, die schattendichten Abschnitte also Scheiben darstellen.

Alterung der jodierten Präparate. Bei der Aufbewahrung der jodierten Präparate in geschlossenen Gefäßen (Raumtempe-

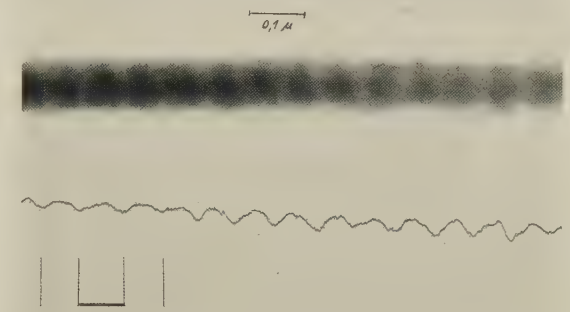


Abb. 21. Photometerkurve für die große Periode von Fichtenzellstoff entsprechend Abb. 15

ratur) kann man im EM gewisse Veränderungen der Perioden feststellen. Nach 5 Monaten zeigte das Colvadur-Präparat der Abb. 6 noch gut ausgebildete Perioden (Abb. 7 u. Tab. 2), deren Struktur sich aber gegenüber der vom Ausgangszustand geändert hat, wie besonders aus dem Vergleich der Photometerkurven (Abb. 20a und 20b) ersichtlich ist. Diese Wandelbarkeit ist für Vergleichszwecke zu berücksichtigen.

Sie erinnert grundsätzlich an Alterungserscheinungen, die O. E. A. Bolduan und R. S. Bear[18]) bei einer mit Phosphorwolframsäure beladenen Kängeruhsehne beobachtet haben, deren große Röntgenperiode von 643 Å im Laufe eines Jahres auf 607 Å abfiel.

Bei dem jodierten Zellulosepräparat ist der Abb. 20a bzw. Abb. 6 entsprechende Zustand

[17]) Grassmann, W., U. Hofmann und Th. Nemetschek, Naturwiss. **39**, 215 (1952).

[18]) Bolduan, O. E. A. und R. S. Bear, J. Polymer. Sci. **5**, 159 (1950), S. 161.

nicht stabil. Nach insgesamt 12 Monaten waren an dem Präparat keine Perioden im EM mehr festzustellen, während Abscheidung von kristallisiertem Jod erkennbar wurde (Tab. 2).

Durch zahlreiche Beobachtungen an synthetischen Fasern ist eine Beeinflussung der großen Längsperioden durch Temperung, Verstreckung und Quellung erwiesen worden[19]). Wir nehmen an, daß die besprochenen Alterungserscheinungen grundsätzlich diesen Beobachtungen an den synthetischen Fasern zuzuordnen sind, wobei aber im Falle der jodierten Zellulosepräparate als primäre Ursache spontane Änderungen im Zustand des eingelagerten Kontrastmittels zu berücksichtigen sind. Wenn im Falle der Beobachtung von Bolduan und Bear eine langsame Entquellung durch Wasserabgabe ausgeschlossen erscheint, dann dürften auch im Falle der Einlagerung von Phosphorwolframsäure in die Eiweißfaser Alterungsvorgänge im Einlagerungsmedium die primäre Ursache für eine langsame Änderung der Periodengröße sein.

Es mag im Hinblick auf die Jodabscheidung bei extrem langer Lagerung noch darauf verwiesen sein, daß auch bei geflissentlich starker Bestrahlung im EM sich Jod abscheidet bzw. verdampft. Da in den untersuchten Präparaten Jod nicht in der elementaren Form sondern als polymere Jodketten mit einem um 2 bis 3 Größenordnungen niederen Dampfdruck eingelagert ist[20]), wird es verständlich, daß das Jod bei schwacher Bestrahlung im EM verhältnismäßig stabil ist.

[19]) Hess, K. und H. Kiessig, vgl. Tab. VIII, 5, S. 499 in Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren, 3. Bd. (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955). – Hess, K. und H. Kiessig, Z. physikal. Chem. (A) **193**, 196 (1944); Kolloid-Z. **130**, Tab. 1, S. 12, Tab. 2, S. 18 (1953).

[20]) Hess, K., R. Steinmann, H. Kiessig und I. Avisiers, l. c. S. 146.

Reproduzierbarkeit der Perioden. Überblickt man das im Verlauf von mehreren Jahren erarbeitete umfangreiche Versuchsmaterial, dann fällt hinsichtlich der Ausbildung der Perioden folgendes auf. Befolgt man die in der vorangehenden Untersuchung gegebenen Vorschriften für die Jodierung, dann erhält man unter Berücksichtigung der Härtung und den gegebenen Aufschlagbedingungen die angegebenen Perioden stets mit mehr oder weniger großer Deutlichkeit (Abb. 6 bis 19). Dabei ist die Ausbildung guter Bilder schwankend, was durchaus verständlich ist, wenn man berücksichtigt, daß der bei der Behandlung mit Wasser während des Aufschlagens erzielte Jodierungszustand nicht streng für alle Fibrillen vergleichbar sein dürfte, indem Fibrillen oder Fibrillenstücke vorkommen, deren Jodierungszustand für die Beobachtung der Perioden ungünstig ist. Außerdem kann man annehmen, daß die in den Ausgangsfasern gegebenen Perioden nicht in allen Elementarteilchen gleichmäßig gut ausgebildet sind. Abb. 22 gibt ein Bündel von

Tabelle 2

EM-Beobachtungen während der Alterung von jodiertem Colvadur (A) entsprechend Abb. 6 und 7, vgl. auch Abb. 20a und b

Viskose-Faser	% J/Faser vor u. nach d. Aufschlag.		Tag der Jodierung	Tag der EM-Untersuchung	Nr. der Aufnahme	Ergebnis
Colvadur DP 350 1,4 den	18	5	23. 11. 53	1. 12. 53	M/53/453, 455, 464, 467	sehr deutliche Perioden (unmittelbar beobachtet): $P \sim 675$ ÅE $P \sim 125$ ÅE
				28. 4. 54	G/54/163 -167	sehr deutliche Perioden (unmittelbar beobachtet): $P \sim 750$ ÅE $P \sim 220$ ÅE
				22. 11. 55	G 55/122 —125	keine Perioden erkennbar (vor und nach Beschattung beobachtet)

Abb. 22. Colvadur (C) dieselbe jodierte Ausgangsfaser wie Abb. 13 [G/56/078] V: 20000:1 b: 600 Å; Fibrille zeigt scharfe Konturen und keine Periode

auffibrillierten Fasern des Colvadur-Präparates (C), bei dem trotz scharfer Konturen der Fibrillen keine Perioden erkennbar sind, während andere Fibrillen desselben Präparates die großen Perioden zusammen mit den

Unterperioden in höchst deutlicher Weise zu erkennen geben (Abb. 12 und 13). Es ist daher unerläßlich, jeweils eine genügend große Zahl von Präparaten durchzumustern, um ein zutreffendes Urteil einerseits über die Nachweisbarkeit von Perioden überhaupt und andererseits über den Charakter der Perioden zu gewinnen.

b) Thallisierte Fasern. Wenn auch der Schwerpunkt der Untersuchung bei den jodierten Fasern liegt, so sind doch einige Beobachtungen im Elektronenmikroskop an den wie oben angegeben thallisierten Fasern vorgenommen worden, bei denen für Colvadur (9,3% Tl) andeutungsweise eine kleine Periode (Größenordnung 100 Å) erkennbar ist (G/55/098, 097) und bei merc. Ramie (8,3% Tl) ebenfalls nur andeutungsweise eine Periode von etwa 150 (G/55/086 [Abb.16]). Diese Perioden entsprechen den kleinen Perioden, die auch im Falle der Jodierung festgestellt worden sind (bei Colvadur 100 bis 120 Å, bei merc. Ramie 110 bzw. 300 Å).

Pseudoperioden in metallbeschatteten Präparaten. W. G. Kinsinger und Ch. W. Hock[21]) haben Baumwolle nach dem Aufschlagen mit Chrom beschattet und an den Fibrillen eine Längsperiode von etwa 150 Å beobachtet. Für die Ausbildung der Markierungen diskutieren die Autoren die Möglichkeit, daß „they could be due too coalescence of the metal film into evently

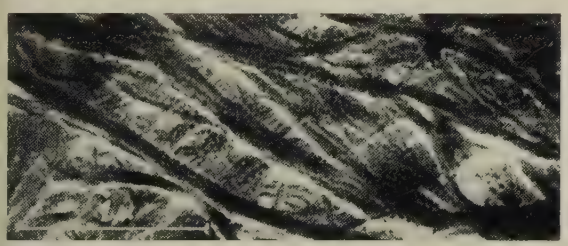


Abb. 23. Fichtenzellstoff jodiert und aufgeschlagen (etwa 6% Jod) Pd-bedampft [G/54/138] V: 50000:1 Pseudoperioden

paced tropples". Wir haben sehr ähnliche Beobachtungen bei der Beschattung von jodierten Zellstoff-Fibrillen mit Platin gemacht (Abb. 23) und sind durch Vergleich derartiger Bilder mit denen ohne Metallbedampfung zu der Folgerung gekommen, daß in diesem Fall eine Periode durch das Korn des auf die Oberfläche der Fibrillen aufgedampften Metalls vorgetäuscht ist.

Periodenähnliche Strukturen können bei körniger Objektstruktur auch rein elektronenoptisch zustande kommen, wenn das Abbildungssystem mit einem Astigmatismus behaftet ist. Das wirkt sich so aus, daß auf dem gesamten Bildfeld schraffurähnliche Strukturen in gleicher Richtung auftreten. In Abb. 24a, b ist die gleiche Objektstelle

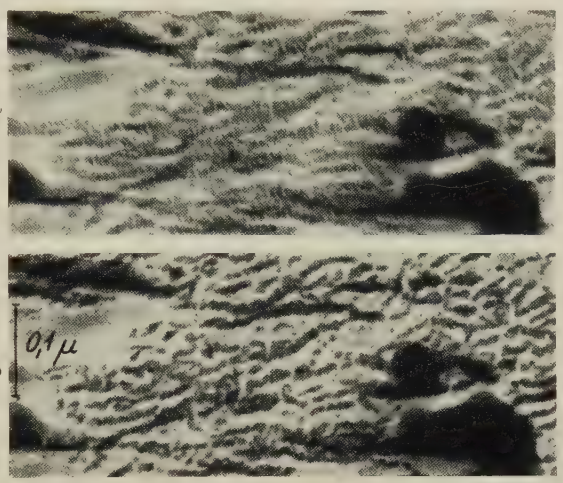


Abb. 24. Pd-Aufdampfsicht V: 120000:1. a) astigmatische Abbildung, b) astigmatismusfreie Abbildung

bei a) mit einem leicht astigmatischen Abbildungssystem aufgenommen, während bei b) der Astigmatismus weitgehend korrigiert war.

Derartige „Pseudoperioden" unterscheiden sich grundsätzlich von den echten durch Einlagerung von Jod in das Innere der Faser bzw. ihrer Fibrillen in der Art der Kontraste. Während die Pseudoperioden an nur dünnen Fibrillen als körnige Strukturen auftreten, sind die echten Perioden auch bei breiten Fibrillenbündeln durch Querstreifung über die ganze Breite der Fibrillen charakterisiert. Die streifen- oder strichförmigen Kontraste sind bei unmittelbarer Beobachtung im EM ohne Metallbedampfung erkennbar. Durch eine Metallbedampfung werden in diesem Fall die Kontraste meist unschärfer. Wir nehmen an, daß die Streifenform der angefärbten Bereiche durch eine laterale Ordnung im Sinne des bei Proteinfibrillen zu beobachtenden Beyersdorfer-Effektes (vgl. unten) verursacht ist.

Nachdem wir damit die echten durch Einlagerung von Kontrastmittel in die gitterun-

[21]) Kinsinger, W. G. und Ch. W. Hock, Ind. Eng. Chem. **40**, 1711 (1948); man vergleiche auch Roseveare, W. E., R. P. Waller und J. N. Wilson, Text. Res. J. **18**, 114 (1948). – Meyer, K. H., L. Huber und E. Kellenberger, Experentia 7, 216 (1951).

geordneten Segmente im EM erkenntlich gemachten Perioden festgestellt haben, sei darauf verwiesen, daß die Pseudoperioden oft recht ähnliche Größen haben wie die echten Perioden, wodurch eine Registrierung der Täuschung allein durch ihre Größe zweifellos erschwert ist.

Es sei schließlich erwähnt, daß bei ungeeigneten Färbebedingungen auch Fälle vorkommen, bei denen das Jod nicht in den Fibrillen eingelagert wird, sondern in Form kleiner Körnchen auf den Fibrillen oder Fibrillenbändern adsorbiert wird. Durch eine Beschattung mit Schwermetall lassen sich diese Auflagerungen, da sie Schatten werfen, sofort erkennen (Abb. 25).

Abb. 25. Ramie jodiert und aufgeschlagen mit adsorbierten Jodpartikeln, Pd-bedampft [M/54/027] *V*: 20000:1

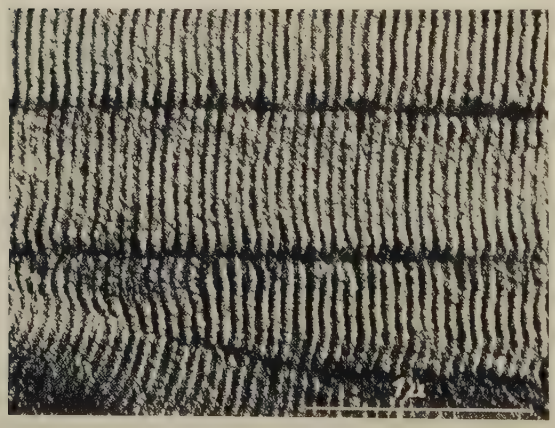


Abb. 26. Aggregierung bei Trichozysten von Paramaecium multimicronucleatum (Aufnahme: Beyersdorfer B 1473) *V*: 30000:1

Kinsinger und Hock geben weiterhin elektronenmikroskopische Bilder von Baumwoll-Linters, die mit Bleiazetat imprägniert waren, und geben eine Periode von 100 bis 200 Å an. Wir haben den Eindruck, daß es sich in diesem Fall um eine echte Einlagerung des Salzes in die gitterungeordneten Segmente handelt[22]).

[22]) Vgl. aber Frey-Wyssling, A. und K. Mühlethaler, Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe **8**, 18 (1951). – Frey-Wyssling, A., Fortschr. Botanik **14**, 72 (1953).

Der Beyersdorfer-Effekt bei Proteinfasern. Kollagenfibrillen erscheinen nach den eingangs erwähnten Feststellungen von Wolpers und Schmitt aus Scheiben von größerem und kleinerem Durchmesser aufgebaut, die sich in periodischem Wechsel aneinanderreihen, wobei die Periode der durch diese Anordnung bedingten Querstreifung im Mittel von 644 ÅE auftritt. K. Beyersdorfer[23]) hat später die wichtige Beobachtung gemacht, daß außer dem periodischen Wechsel der Scheiben längs der Fibrille auch eine Orientierung der Scheiben benachbarter Fibrillen im Bindegewebe besteht, indem diese sich regelmäßig mit ihren Verdickungen berühren. Isolierte Kollagenfibrillen, die durch Zerkleinerung von Bindegewebe erhalten werden, lagern sich aus wäßrigen Suspensionen beim Eintrocknen wieder ebenso ausgerichtet aneinander, wie sie im natürlichen Gewebe ausgerichtet waren. Beyersdorfer folgert, daß die seitliche Ausrichtung durch Anziehung gleichartiger Proteinmoleküle begründet sei, und weist auf die große Bedeutung der Erscheinung für die Eiweißbildung im lebenden Organismus hin. Dabei muß man aber auch berücksichtigen, daß sich die Verdickungen deshalb auf gleicher Höhe ausrichten, weil die Entfernung der Segmente mit kleinerem Durchmesser zur Betätigung der Anziehungskräfte zu groß ist.

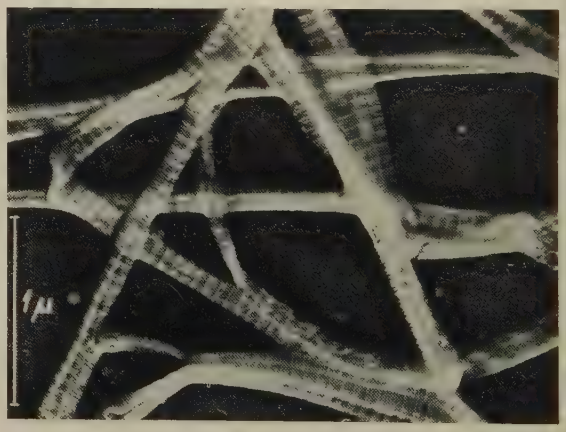


Abb. 27. Rekristallisiertes Kollagen (Präparat Wohlfahrt-Bottermann) *V*: 25000:1

Diese von Beyersdorfer auch für andere geformte Proteine, wie z. B. für Trichocystenmembrane von Paramaecien (Abb. 26), wurden durch K. E. Wohlfahrt-Bottermann und F. Krüger[24]) noch wesentlich ergänzt,

[23]) Beyersdorfer, K., Z. Naturforschg., **6b**, 57 (1951).

[24]) Wohlfahrt-Bottermann, K. E. und F. Krüger, Z. Naturforschg. **9b**, 30 (1954); vgl. auch die

indem bei Rekristallisationsversuchen an dispergierten und dialysierten Kollagenlösungen festgestellt wurde, daß sich das Kollagen auch aus Lösung schließlich wieder in Form von Fibrillen mit derselben Längsperiode und der seitlichen Orientierung abscheidet, so daß im Elektronenmikroskop nach der Anfärbung mit Osmium dieselbe Querstreifung wie in den nativen Fibrillen erscheint (Abb. 27).

A. L. Saides, A. A. Tustanowskin und G. W. Orlowskaja[25]) berichten neuestens, daß nach Abtrennung des Kohlenhydratanteiles aus prokollagenen Fibrillen die Streifung der Fibrillen im EM verschwindet und nach Rückgabe der Kohlenhydrate zum Protein wieder auftritt, was als Rückverwandlung des prokollagenen Komplexes gedeutet wird. Man gewinnt den Eindruck, daß die Verhältnisse bei Kollagen kompliziert sind. Die Annahme liegt nahe, daß der Kohlenhydratanteil in den ungeordneten Bereichen lagert und zur Kontrastierung beiträgt.

Der Beyersdorfer-Effekt bei Zellulosefasern. Vergleicht man die EM-Aufnahmen von nativen und gefällten Kollagenfasern mit denen von nativen und gefällten Zellulosefasern, dann ergibt sich die erwähnte Analogie, die sich nicht nur auf die Größen der Perioden, sondern auch – wie besonders aus Abb. 17 für die Fibrille einer Fasertracheide der Fichte sowie aus dem Vergleich der Abb. 20c (Katzenschwanzsehne) und Abb. 20d (Viskosefaden Colvadur) hervorgeht – auf die Ausbildung von „Scheiben" mit größerem und kleinerem Durchmesser bezieht.

Die Scheiben in Abb. 17 lassen außerdem eine Struktur erkennen, die einen Aufbau aus Feinstfibrillen vermuten läßt, die in der Querrichtung so aneinandergereiht sind, daß identische Schichten der Querstreifung sich seitlich in gleicher „Höhe" befinden. Dies gilt offenbar ebenso für aus Viskose-Lösung gefällte Fibrillen der hochverstreckten Zellwolle; man erkennt beispielsweise in Abb. 10 und 13 deutlich die seitliche Aneinanderreihung von Feinstfibrillen in der Weise, daß deren hier fast punktförmig erscheinenden periodischen Schwärzungen infolge der lateralen Ordnung als gut ausgerichtete Querstreifen hervortreten. Auch bei der Berührung von gröberen Fibrillen scheint dies so zu erfolgen, daß schattendichte Segmente sich auf gleicher Höhe anordnen, wie Abb. 10, 11, 13 und 14 erkennen lassen.

Da nach der entwickelten Vorstellung die Streifung durch die Einlagerung von Jod in die gitterungeordneten Fibrillenabschnitte verursacht ist (periodische Wechselfolge schattendichter und durchlässiger Segmente), ergibt sich, daß bei der seitlichen Ordnung der Fibrillen Anziehungskräfte wirken, die vermutlich von den energiereicheren gitterungeordneten Segmenten ausgehen und diese zusammenschließen. Es ist durchaus möglich, daß ein ähnlicher Mechanismus auch für die Proteine gilt.

Die Feinstfibrillen der gefällten Zellulose, die man in Anlehnung an die von Wohlfarth-Bottermann und Krüger für die Rekristallisation von Kollagen aus Lösung gegebene Nomenklatur auch als „Protofibrillen" bezeichnen kann und die mit den Mizellarsträngen bzw. höheren Einheiten den Grundfibrillen in natürlichen Zellulosefasern vergleichbar sein dürften, reihen sich auch hier seitlich so aneinander, daß ungeordnete und kristalline Abschnitte jeweils auf gleicher Höhe liegen. Die Prägnanz der sich dadurch ausbildenden strichförmigen Kontraste wird in dem Maße beeinträchtigt, wie der Zusammenhalt der „Protofibrillen" bei der mechanischen Behandlung im Desintegrator gestört wird.

Große Periode und Unterperiode bei PVA. Im Zusammenhang mit der festgestellten Erscheinung bei den natürlichen Zellulose- und Proteinfasern sowie bei den aus ihren Lösungen abgeschiedenen Fäden hat das Analogon der totalsynthetischen Fasern deshalb eine besondere Bedeutung, weil durch die zweifelsfreie Kenntnis ihrer chemischen Konstitutionen einerseits eine scharfe Abgrenzung zwischen chemischen und physikalischen Einflüssen für die Diskussion der Erscheinung möglich ist und andererseits bei

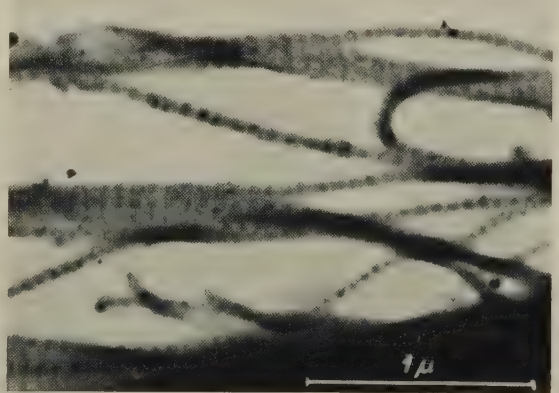


Abb. 28. PVA-Faser (Kuralon) jodiert und aufgeschlagen (4% Jod) [M/53/443] *V*: 30000:1 *b*: 430 Å *P*: 150 bis 200 Å, 700 Å

Versuche von A. J. Hodge über eine Rekonstitution von Paramyosin-Fibrillen aus Lösungen (Proc. National Acad. of Sciences USA **38**, 850 (1952).

[25]) Saides, A. L., A. A. Tustanowskin und G. W. Orlowskaja, Ber. Akad. d. Wiss. d. UdSSR **104**, 563 (1955).

den synthetischen Fasern irgendwelche Beziehungen zu Regelmäßigkeiten infolge eines natürlichen Wachstums entfallen.

Bei der in Abb. 28 gegebenen EM-Aufnahme von etwa 4% Jod enthaltenden PVA-Faser (Kuralon) tritt eine große Längsperiode mit etwa 700 Å klar hervor und eine kleine Periode mit zwischen 150 und 300 Å streuenden Werten. Die Aufnahmen an Kuralon sind mitunter sowohl mit denen von Zellulosefasern als auch mit denen von Kollagen zum Verwechseln ähnlich.

Bemerkungen zu den Perioden 500 bis 800 Å. Während die große EM-Periode (640 Å) bei Kollagen auch röntgenographisch bestätigt ist, fehlt bei Zellulose und PVA die Röntgenuntersuchung dieser Periode. Im übrigen ist für den Vergleich der röntgenographischen Werte mit den im EM ermittelten zu berücksichtigen, daß die Röntgenmethode über eine große Vielzahl von Fibrillen mittelt, während im EM Einzelfibrillen gemessen werden, wobei sich meist eine recht große Streubreite herausstellt. Man gewinnt den Eindruck, daß die große Periode neben der kleineren durch einen periodischen Wechsel im Durchmesser der Segmente verursacht ist (Abb. 17, 20c, 20d). Aber auch die Schattendichte spielt bei der Ausbildung der größeren Periode eine Rolle, wie die Photometerkurven zeigen. Ob die größeren Perioden ganze Vielfache der kleinen darstellen, ist zur Zeit noch kaum zu entscheiden. Bei sehr feinen Fibrillen fehlt fast regelmäßig die größere Periode.

Zusammenhänge und Ausblicke

Ältere Ansichten über die Ultratextur in künstlichen Zellulosefasern (zur Frage der Präexistenz von Fibrillen). Die älteren elektronenmikroskopischen Untersuchungen an gefällten Zellulosefasern vermitteln noch kein einheitliches Bild über die Ultratextur dieser Fasern. Während einige Autoren folgern, daß in Fäden aus Viskose- und Kupferamminlösung keine Mikrofibrillen vorkommen[26]), beobachten andere Autoren Mikrofibrillen, wenn auch von geringerer Regelmäßigkeit als in den natürlichen Zellulosefasern[27]).

„Es gibt vom submikroskopischen Standpunkt aus zwei verschiedene Typen von Fasertexturen:

1. Gewachsene Fasern, in denen durch die Tätigkeit des lebenden Protoplasmas sehr regelmäßige Mikrofibrillen aufgebaut und parallel gelagert werden, und

2. gesponnene Fasern, die einen Aufbau aus individuellen Mikrofibrillen nicht vorweisen" [A. Frey-Wyssling 1951[28])].

Die Erfahrungen der vorliegenden Untersuchung weisen in eine andere Richtung. Die von uns behandelten künstlichen Zellulosefäden verschiedener Herkunft werden zumal nach der Härtung mit Formalin zu Mikrofibrillen aufgeschlagen, die in Größe und Gestalt sowie besonders in bezug auf die großen und kleinen Perioden in Faserlängsrichtung durchaus mit den Fibrillen der gewachsenen Zellulosefasern vergleichbar sind. Aus Abb. 12 geht beispielsweise hervor, daß dies auch für ihre scharfe Begrenzung in seitlicher Richtung gilt. Fragt man, ob diese „Spaltfibrillen" auch in den gesponnenen Fäden ähnlich den Grundfibrillen in gewachsenen Zellwänden vorgebildet sind, wie dies von verschiedenen Seiten[29]) in überzeugenden EM-Aufnahmen z. T. nach dem Abdruckverfahren erwiesen ist, dann zeigen Aufnahmen z. B. von Colvadurfibrillen, daß dies mit großer Wahrscheinlichkeit zutrifft. In Abb. 29 erkennt man zwischen zwei benach-

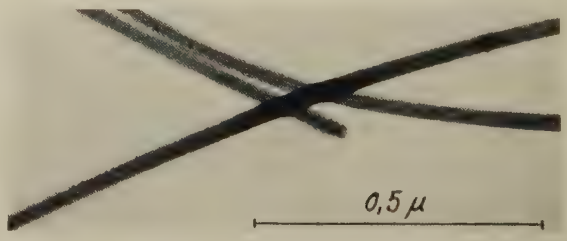


Abb. 29. Colvadur thallisiert/methyliert und aufgeschlagen (1% Jod) [G/55/140] *V*: 75000:1 *b*: 260 Å (130 Å)

[26]) z. B. Schwarz, E. R., Text. Res. **13**, 4 (1943). – Wuhrmann, K., A. Heuberger und K. Mühlethaler, Experientia **2**, 105 (1946). – Mühlethaler, K., Experientia **6**, 226 (1950).

[27]) Kuhn, E., Mell. Text. Ber. **22**, 249 (1941). – Eisenhut, O. und E. Kuhn, Ang. Chem. **55**, 198 (1942). – Eisenhut, O., Kolloid-Z. **98**, 141 (1942). – Wallner, L., Mell. Text. Ber. **23**, 201 (1942). – Husemann, E., J. Makromol. Chem. [3] **1**, 16 (1943); **1**, 158 (1944). – Hermans, P. H., Text. Res. J. **161**, 545 (1946). – Hock, Ch. W., Text. Res. J. **18**, 366 (1948). – B. G. Rånby, H. W. Giertz u. E. Treiber, Svensk Papperstidning **59**, 117 (1956), insbes. S. 123.

[28]) Frey-Wyssling, A., Elektronenmikroskopie, 153. Neujahrsblatt b. Naturforsch.ges. Zürich 1951, S. 37. – Frey-Wyssling, A., Fortschr. d. Botanik **14**, 72/73 (1953).

[29]) Mahl, H., vgl. bei Jentgen, H., Kunsts. Zellw. **23**, 76 (1941). – Kinsinger, W. G. und Ch. W. Hock, Ind. Eng. Chem. **40**, 1711 (1948), vgl. bes. Abb. 4A und 5A sowie Abb. 9. – Mühlethaler, K., Orion **5**, 26 (1950); bes. Abb. 4. – Frey-Wyssling, A., K. Mühlethaler und R. W. G. Wyckoff, Experientia **4**, 475 (1948). – Hodge, A. J. und A. B. Wardrop, Nature (London) **165**, 272 (1950); Abb. 2. – Kling, W. und H. Mahl, Mell. Text. Ber. **33**, 829 (1952), bes. Abb. 43.

barten recht scharf konturierten Spaltfibrillen einen schmalspaltigen Zwischenraum, dessen ebenfalls scharf begrenzte Ausbildung über die gesamten Fibrillenlängen kaum einen Zweifel lassen dürfte, daß diese Fibrillen auch als diskrete Elemente in den Colvadurfäden vorgelegen haben. Derartige Spalträume haben wir wiederholt beobachtet. Zu derselben Auffassung führen auch Abb. 9, 12 u. 13, in denen deutlich eine offenbar auf den Spinnvorgang zurückgehende Verdrillung der Elementarfibrillen erkennbar ist. Eine derartige Verdrillung ist nur bei vorgebildeten Fibrillen verständlich.

Von K. Mühlethaler[30]) wird angenommen, daß in gefällten Zellulosefäden nachweisbare Feinfibrillen den Grundfibrillen der natürlichen Ausgangsfasern (z. B. Zellstoff) entstammen. Obwohl die beobachtete überraschend regelmäßige Ultratextur der gefällten Zellulosefäden in ihrer Anlage der der natürlichen Zellulosefasern bis in weitgehende Einzelheiten ähnlich ist, nehmen wir an, daß die Ultratextur der gefällten Fäden in keinem genetischen Zusammenhang mit der Ultratextur der nativen Ausgangszellulose steht, sondern sind überzeugt, daß sich die Ultratextur der gefällten Fäden im Verlauf der Fällungs- und Verstreckungsvorgänge ausgebildet hat, wie es bei den synthetischen Fasern angenommen werden muß, die keinem natürlich gewachsenen Fasermaterial entstammen.

Daß sich das Texturprinzip bei den künstlichen Objekten in einer nahezu zum Verwechseln ähnlichen Weise wie bei den nativen wiederfindet, war gewiß nicht zu erwarten. Gelegentlich der Besprechung einer schon 1932 von Astbury und Marwick[31]) ermittelten großen Periode von etwa 300 ÅE von Keratin äußern sich z. B. O. Kratky und H. Mark[32]): „Es scheint, daß die Peptidketten der Keratine doch einen viel größeren Grad innerer Regelmäßigkeit aufweisen, als man früher anzunehmen geneigt war. Die einzelnen Aminosäuren müssen über große Bereiche nach einem streng eingehaltenen Bauplan angeordnet sein. Daß bei der präparativen Herstellung hochpolymerer Stoffe eine solche Regelmäßigkeit nicht eintreten kann, ist einleuchtend."

[30]) Mühlethaler, K., Experientia **6**, 226 (1950).

[31]) Astbury, W. T. und T. C. Marwick, Nature (London) **130**, 309 (1932); Trans. Faraday Soc. **29**, 206 (1933).

[32]) Kratky, O. und H. Mark, in Fortschr. chem. organ. Naturst. **1**, 255 (1938), insbes. S. 331. – vgl. auch A. Frey-Wyssling, Am. Assoc. f. the Advancement of Science **119**, 980 (1954).

Die Ursache für die zweifelhaften Ergebnisse älterer Arbeiten bei künstlichen Zellulosefäden mag teilweise in der angewandten Methode der Defibrillierung begründet sein. Auch wir haben, wie erwähnt, mitunter stark deformierte Massen im EM beobachtet (s. o.). Die Härtung der Fäden vor dem Aufschlagen mit Formalin bietet hier einen unverkennbaren Vorteil. Die wesentliche Ursache für die geringen Erfolge älterer Untersuchungen scheint aber in der Qualität der untersuchten Kunstfäden gegeben zu sein, die grundsätzliche Folgerungen nicht zulassen.

Ältere Ansichten über die Verteilung der „amorphen" Anteile. Die Erörterungen über die Anwesenheit eines amorphen Anteiles in Zellulosefasern neben submikroskopischen Kristalliten sind fast so alt wie die Entdeckung des Zellulosegitters selbst durch das Röntgendiagramm. Interferenzschärfe, Zahl der auftretenden Ordnungen und Untergrundschwärzung haben zu der Überzeugung geführt, daß der Habitus des Interferenzbildes der hochmolekularen Zellulose und auch anderer Hochpolymerer einem Ordnungszustand entspricht, der nicht ohne weiteres mit dem niedermolekularer Stoffe wie Harnstoff, Zuckerarten usw. verglichen werden kann. Die Annahme einer nur teilweisen Nahordnung der Zellulose in den Fasern fand ihren beredten Ausdruck in den verschiedenen Bildern der übermolekularen Struktur, die im Laufe einer langen Entwicklung für die Zellulose gegeben worden sind; so z. B. R. O. Herzogs individuelles kristallines Mizell mit amorpher Rindenschicht[33]), das „Fransenmizell" bei gegenseitiger Verhakung benachbarter Mizellen durch die aus dem gitterunregelmäßig heraushängenden Kettenenden[34]), Frey-Wysslings retikulares Zellwandsystem[35]) mit unregelmäßig durchlaufenden[35a]), die Individualität kristalliner Mizellen erstmalig ausschließenden Molekülketten und schließlich Kratkys allgemein angenommene Kombination von Fransenmizell mit teilweise durchlaufenden Molekülketten[36]), wobei man nicht mehr von

[33]) Herzog, R. O., Chem. Ber. **58**, 1254 (1925).

[34]) Hermann, K., O. Gerngross und B. Abitz, Z. physikal. Chem. (B) **10**, 371 (1930). – Gerngross, O. und R. Lindemann, Kolloid-Z. **60**, 276 (1932); vgl. auch P. Thießen, Ztschr. Ang. Chem. **51**, 170 (1938).

[35]) Frey-Wyssling, A., Kolloid-Z. **85**, 148 (1938); Protoplasma **25**, 262 (1936); **26**, 75 (1936); **27**, 372, 563 (1937).

[35a]) Die Annahme der „durchlaufenden" Molekülketten ist allerdings erst im Zusammenhang mit den großen Längsperioden erwiesen worden. Hess, K. und H. Kiessig, Z. physikal. Chem. **193**, 196 (1944).

[36]) Kratky, O. und H. Mark, Z. physikal. Chem. (B) **36**, 129 (1937). – Kratky, O., Kolloid-Z. **70**, 14 (1935); **80**, 139 (1937); **84**, 268 (1938). – Kratky, O., G. Porod und E. Treiber, Z. Elektrochem. **55**, 481 (1951). Ztschr. Ang. Chem. **53**, 153 (1940).

kristallinen Mizellen bzw. Kristalliten spricht, sondern von Faserbereichen mit kristalliner und nicht kristalliner Ordnung (Abb. 30)[37].

Abb. 30. Modell eines mizellaren Systems mit durchlaufenden Kettenmolekülen nach O. Kratky

In dem vorliegenden Zusammenhang interessieren zwei allen diesen Bildern zugrunde liegende Annahmen:

a) eine approximativ statistische Verteilung von kristallinen und nicht kristallinen Bereichen,

b) ein approximativ kontinuierlicher Übergang zwischen den kristallinen und nicht kristallinen Bereichen.

Annahme a) geht sinngemäß aus Abb. 30 hervor. Annahme b) wird u. a. durch die einmütigen Bestätigungen in den Referaten und Diskussionsbemerkungen der Marburger Tagung (März 1950) belegt; z. B.: „die begriffliche Formung in kristalline und nicht kristalline (amorphe) Anteile ist an sich schon eine Approximation, da kontinuierliche Übergänge zwischen diesen Ordnungszuständen existieren werden[38]". „Kristallite in Kettenpolymeren sind als winzige Bereiche nahezu vollkommener Ordnung aufzufassen, welche nach außen hin allmählich in eine weniger vollkommene Anordnung übergeht, ohne daß sich eine Grenzfläche angeben ließe; Kettenpolymere in festem Zustand bestehen nicht aus abgrenzbaren kristallisierten und amorphen Anteilen[39]". „An der Grenze eines kristallinen oder gittermäßig geordneten Bereiches kann ... ohne weiteres ein kontinuierlicher Übergang von der höchsten Ordnung in Zustände geringerer Ordnung stattfinden[40]". „Aus diesem Grunde (thermodynamische Überlegung) erscheint mir die Annahme kontinuierlich ineinander übergehender Ordnungszustände zweckmäßiger[41]". „Vor allem bei Zellulose kommen neben einzelnen Hauptvalenzketten und Netzen (‚amorphe Phase') Assoziationen weniger derartiger Gebilde bis herauf zu kompakten Mizellen und Mizellbündeln usw. vor. Wo soll man hier den Trennungsstrich zwischen amorpher und parakristalliner Phase ziehen[42]?" Schließlich sei auf die ausführliche Darstellung von I. A. Hoswmon und W. A. Sisson[43] verwiesen, die eine statistische Verteilung der amorphen und gittergeordneten Anteile in Zellulose auch quantitativ darzustellen versuchen.

Gegenüber diesen Ausführungen maßgebender Autoren zu dem Ordnungsproblem bei Zellulose dokumentiert sich in den anschaulichen elektronenmikroskopischen Aufnahmen sowohl von natürlich gewachsenen als auch in vitro gefällten Zellulosefibrillen ein Aufbauprinzip, für das die obigen Annahmen grundsätzlich nicht zutreffen, indem einer statistischen oder quasi statistischen Verteilung der kristallinen und amorphen Bereiche in den Fäden eine periodische Wechselfolge in Richtung der Fadenlängsachse und der Annahme eines kontinuierlichen Überganges zwischen diesen Bereichen ein diskontinuierlicher Übergang gegenübersteht[44].

Die nun auch für die Zellulosefaser erwiesene Gesetzmäßigkeit soll zunächst nicht bedeuten, daß sich die Zellulose immer und ausschließlich in dem Zustand der diskutierten Ordnung aus Lösungen abscheidet. Die beschriebene Ultratextur möge zunächst als der ideale Fall der Rekristallisation von Zellulose aus Lösung aufgefaßt sein, d. h. als der größtmögliche Ordnungszustand, der von Fällungsgeschwindigkeit, Verstreckung,

[37]) Eine ausgezeichnete Zusammenfassung dieser Entwicklung findet man bei Mark, H., Intermicellar Hole and Tube System in Fiber Structure, J. Phys. Chem. **44**, 764 (1940).

[38]) Hermans, P. H., Kolloid-Z. **120**, 3 (1951).

[39]) van der Wyk, A. J. A. und K. H. Meyer, Kolloid-Z. **120**, 9/10 (1951); vgl. auch dieselben Autoren Z. Elektrochem. **47**, 353 (1941).

[40]) Kratky, O., Kolloid-Z. **120**, 12 (1951).

[41]) Münster, A., Kolloid-Z. **120**, 14 (1951).

[42]) Hosemann, R., Kolloid-Z. **120**, 18 (1951).

[43]) Howsmon, I. A. und W. A. Sisson, in Ott, E., Cellulose and Cellulose Derivatives, Bd. 1, S. 244ff. (1954).

[44]) Der neuen Situation ist bereits auf Grund unserer vorläufigen Mitteilung (s. Anmerkung [1]) S. 1) im 3. Bd. des ausgezeichneten Werkes von H. A. Stuart, Physik der Hochpolymeren (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955) Rechnung getragen.

Orientierung sowie Temperatur und bei den nativen Fasern von den Wachstumsbedingungen abhängt. In Abhängigkeit von diesen Fällungsbedingungen erscheinen auch Ordnungszustände möglich, bei denen eine unregelmäßigere Verteilung geordneter und ungeordneter Bereiche vorkommen, als sie der Idealfall beschreibt. Es ergibt sich, daß im speziellen Fall nur gefällte Zellulose Anspruch auf eine Näherung an die natürlichen Vorbilder machen kann, wenn sie die Ultratextur aufweist, wie sie bei den von uns untersuchten verschiedenen „Nurmantelfasern" festgestellt ist. Mit der verschiedenen Ultratextur nähern sich diese Fasern übrigens auch in ihren mechanischen Eigenschaften denen von natürlichen Zellulosefasern.

Mengenverhältnis kristallin/amorph. P. H. Hermans[45]) hat bei röntgenographischen, durch Dichtemessungen bestätigten[46]) Schätzungen des Mengenverhältnisses beider Phasen in künstlichen Zellulosefasern festgestellt, daß alle bisher versuchten Eingriffe, die Kristallinität zu erhöhen, auf Werte von nur etwa 50% führen. Bei natürlichen Fasern schwankt die Menge an kristallinem Anteil je nach Herkunft zwischen 55 und 70%, die sich nach dem Mercerisieren ebenfalls auf etwa 50% einstellt. Die Konstanz des Verhältnisses wird im Zusammenhang mit der offenbar für alle Zellulosefasern gültigen Ultratextur mit periodischem Wechsel kristalliner und „amorpher" Fasersegmente verständlich, wenn man dieser Textur eine schon 1942 gelegentlich der Untersuchungen an synthetischen Fasern geäußerte Gesetzmäßigkeit für den Ordnungsvorgang zugrunde legt: „Offenbar können sich sehr lange Kettenmoleküle infolge ihrer großen thermischen Schwingungsenergie nicht in ihrer ganzen Ausdehnung gittermäßig ordnen. In Abhängigkeit von den zwischenmolekularen Kräften bilden sich nur begrenzte Gitterbereiche aus, die bei Einstellung eines Gleichgewichtszustandes etwa gleiche Größe haben, wobei die Kristallitgröße durch das Verhältnis Gitterenergie/thermische Schwingungsenergie gegeben wäre[47])."

Eine derartige Abklärung des Problems der amorphen Anteile in Zellulosefasern würde implicite die Begründung dafür vermitteln, daß es oberhalb einer bestimmten Kettenlänge keine 100% kristalline Zellulose geben kann. Die in mikroskopischen Nadeln abscheidbaren Zellulosederivate von K. Hess und Mitarbeitern[48]) (Acetyl-, Methyl-, Äthyl- und Nitro-Zellulose) haben Kettenlängen[49]) von etwa 15—18 C_6 (65—90 ÅE). Da diese Zellulosederivate röntgenographisch in der Lage der Interferenzen bei allerdings wesentlich größerer Schärfe mit den Derivaten von Hydratzellulose identifizierbar sind, kann man sie als kristallisierte Zellulose ohne gitterungeordnete Segmente bezeichnen.

Schlußbetrachtung

Die vorliegenden Versuchsergebnisse führen zu einer Strukturbetrachtung für feste, kettenförmige Hochpolymere, der durch die Anschaulichkeit der elektronenmikroskopischen Bilder und ihre röntgenographische Bestätigung ein hoher Grad von Wahrscheinlichkeit zukommt.

Der nach Ursprung und chemischer Präparierung sehr verschiedenartige Charakter der untersuchten Objekte (Fasern aus natürlichen Geweben pflanzlicher und tierischer Herkunft, künstliche Abscheidungsprodukte aus Lösungen der natürlichen Fasern, hochpolymere Fasern aus synthetischen Monomeren) und die weitgehende Analogie der morphologischen Erscheinungen berechtigen zu der Erwartung, daß die Ergebnisse der Strukturbetrachtung eine für hochpolymere Kettenmoleküle allgemeine Gültigkeit haben.

Abb. 31 gibt schematisch das der Betrachtung zugrunde liegende Strukturbild, das gegenüber dem der Abb. 1 im wesentlichen die weitere Präzisierung berücksichtigt, daß gitterungeordnete und geordnete Längssegmente in den Mizellarsträngen entsprechend dem beobachteten Beyersdorfer-Effekt in den Querrichtungen jeweils auf gleicher Höhe angeordnet sind, wodurch die Struktur der aus den Mizellarsträngen gebildeten Grundfibrillen hervorgeht.

Daß die Mizellarstränge bei Zellulose als selbständige Strukturteilchen aufgefaßt werden können, wie es im Schema der Abb. 31 zum Ausdruck gebracht ist, wird durch die

[45]) Hermans, P. H., Kolloid-Z. **120**, 3, bes. S. 8/9 (1951); Kolloid-Z. **115**, 103 (1949).

[46]) Vgl. auch Steurer, E. und F. Katheter, Kolloid-Z. **114**, 78 (1949).

[47]) Hess, K. und H. Kiessig, Z. physikal. Chem. **193**, 196, bes. S. 214 (1943); vgl. dazu auch Müller, F. H. in Kolloid-Z. **108**, 233 (1944), und zwar im besonderen S. 247.

[48]) Hess, K. und Mitarb., Liebigs Ann. **450**, 29 (1926); **455**, 205 (1927); **466**, 94 (1928); **491**, 52 (1931); **501**, 49 (1933).

[49]) Nach osmometrischen Messungen von H. Frahm, ref. bei Kiessig, H., Kolloid-Z. **98**, 213 (1942); auch die viskosimetrischen Schätzungen von W. Philippoff (unveröffentlicht) führten zur gleichen Größenordnung.

Beobachtung von B. G. Rånby[50]) wahrscheinlich, nach der durch Anwendung von Ultraschall auf Zellulosefasern eine sehr feine Aufspaltung der Grundfibrillen in feinste

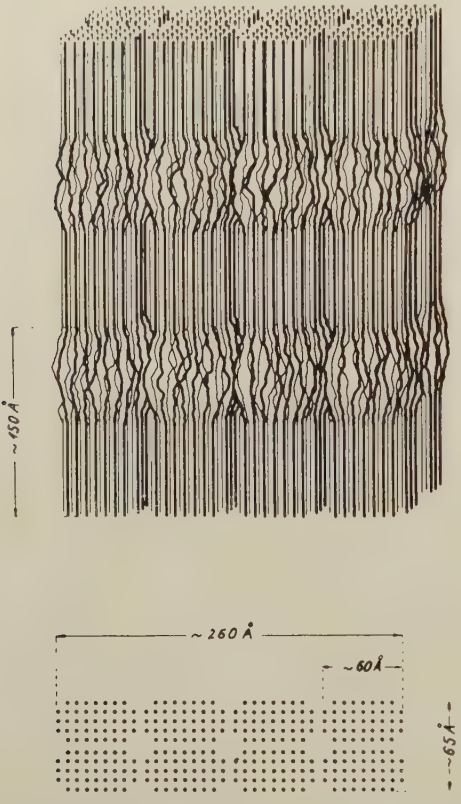


Abb. 31. Schematische Darstellung für die Struktur einer Elementarfibrille (Zellulose) bestehend aus Mizellarsträngen

Fibrillenstränge erfolgt, deren Dicke bei Baumwolle und Zellstoff mit etwa 70 Å vermuten läßt, daß diese Stränge den Mizellarsträngen in den Grundfibrillen entsprechen. Die von Rånby wiedergegebenen EM-Aufnahmen sind kaum anders als durch die Annahme verständlich, daß die feinsten Fibrillenstränge tatsächlich in den Grundfibrillen vorgebildet sind[50a]).

In dem annähernd maßgerechten Schema sind die Mizellarstränge mit rechteckigem Querschnitt gegeben, so daß durch ihre Vereinigung ohne weiteres die Bandform der Grundfibrillen verständlich wird, die bereits für verschiedene Faserarten (Zellulose, Perlon) überzeugend nachgewiesen worden ist.

Als Breite der Mizellarstränge sind die alten röntgenographischen Schätzungen der kristallinen Bereiche von mindestens etwa 60 Å zugrunde gelegt und als Dicke der Grundfibrillen die im Elektronenmikroskop ermittelten Werte von 200 bis 300 Å.

Das gewonnene Schema entspricht einem Endzustand der Ordnung, aus dem sich gewisse Vorstellungen über die Vorgänge ableiten lassen, die zu dieser Ordnung bei der Abscheidung aus Lösung oder Schmelzen führen. Bisher ist man für die Ordnungsvorgänge bei Hochpolymeren, die sich bei dem Übergang aus Lösung in den festen Zustand abspielen, von der Vorstellung einer statistischen Verknäuelung des isoliert gedachten Kettenmoleküls ausgegangen und hat angenommen, daß bei der Abscheidung aus Lösung nach Maßgabe der Näherung der dispergierten Molekeln günstig gelegene Kettenabschnitte verschiedener Molekeln sich gemeinsam ordnen, so daß eine annähernde statistische Verteilung der Ordnungsbereiche in dem abgeschiedenen Gel zu erwarten ist.

Im Zusammenhang mit dem beschriebenen Endordnungszustand erscheint es uns viel wahrscheinlicher, daß seiner Bildung bereits eine weitgehende Vorordnung der dispergierten Molekeln in der Flüssigkeit vorausgeht, die als Schwarmbildung mit guter Längsausrichtung der Kettenmoleküle aufgefaßt werden kann.

Wenn man bisher auf Grund morphologischer Beobachtungen glaubte feststellen zu müssen, daß zwischen der Abscheidung hochpolymerer Kettenmoleküle in vivo und der Abscheidung aus Lösungen in vitro grundsätzlich zu unterscheiden ist, so bieten die Strukturergebnisse der vorliegenden Untersuchung kein Argument für diese Annahme.

Zusammenfassung

Nach Einlagerung von Jod oder Thallium in die gitterungeordneten Bereiche von natürlich gewachsenen und gefällten Zellulosefasern werden im Elektronenmikroskop große Perioden beobachtet, die als Ausdruck für eine periodische Wechselfolge von gittergeordneten und gitterungeordneten Segmenten in Faserlängsrichtung gedeutet werden. Damit wird das früher für synthetische Fasern erschlossene Strukturprinzip auch für Zellulose gültig. Die beobachteten EM-Aufnahmen ähneln den für natürliche und aus Lösung gefällte Faserproteine bekannten Bildern bis in weitgehende Einzelheiten. Neben der Ordnung in Faserlängsrichtung wird wie bei den Proteinen auch (Beyersdorfer-Effekt) bei den Zellulosefasern eine laterale Ordnung festgestellt, die durch eine gegenseitige affine Wirkung der ungeordneten, energiereichen Bereiche benachbarter Mizellarstränge gedeutet wird, derzufolge jeweils gitterungeordnete und geordnete Bereiche seitlich auf gleicher „Höhe" liegen (seitliche „Vernetzung"). Die Strich-

[50]) Rånby, B. G., Tappi **35**, 53 (1952); vgl. auch schon Rånby, B. G. und Ed. Ribi, Experientia **6**, 12 (1950).

[50a]) Vgl. auch die Darstellung bei A. Frey-Wyssling, Science (Am.) **119**, 80 (1954).

bzw. Scheibenform der Kontraste in den EM-Aufnahmen findet dadurch eine überzeugende Erklärung. Die weitgehende Analogie bei synthetischen Fasern, natürlichen und gefällten Zellulosefasern sowie natürlichen und gefällten Proteinfasern läßt erwarten, daß allen Fasern ein gemeinsames in vivo und in vitro gültiges Ordnungsgesetz für hochpolymere Kettenmoleküle zugrunde liegt. Dieses Ordnungsgesetz geht weit über die Vorstellungen hinaus, die bisher für die Texturordnung bei Hochpolymeren entwickelt worden sind.

Aus dem Institut für Werkstoffkunde der Technischen Hochschule Dresden

Vergleich zwischen spezifischer Oberfläche und Teilchengrößenverteilung von chemisch hergestellten Metallpulvern und deren Oxyden

Von G. Ehrlich und D. Schulze

Mit 7 Abbildungen in 8 Einzeldarstellungen und 4 Tabellen

(Eingegangen am 21. Januar 1957)

1. Einleitung

Für Herstellung und Verwendung pulverförmiger Substanzen ist die Kenntnis ihrer Feinheit äußerst wichtig.

Als Maß dient vielfach die spezifische Oberfläche. Außerdem verwendet man die Teilchengröße als Kriterium für die Pulverqualität. Sie wird z. B. in der Pulvermetallurgie häufiger benutzt, denn die Behandlung des Materials während der Verarbeitung, insbesondere beim Pressen, und der Kornaufbau des Sintergutes hängen in charakteristischer Weise von ihr ab (1–3).

Die spezifische Oberfläche feinster Pulver wird heute meist nach der von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller [4] entwickelten Methode (BET-Verfahren) aus dem Adsorptionsverhalten gegenüber Gasen und Dämpfen bei tiefen Temperaturen ermittelt.

Teilchengrößen müssen aus Mikroaufnahmen der Pulver entnommen werden. Für Teilchen unter 1 μ kommt praktisch nur das Elektronenmikroskop in Betracht.

Die Ergebnisse beider Verfahren werden in der vorliegenden Arbeit miteinander verglichen. Wegen ihrer Verschiedenheit und der zahlreichen Schwierigkeiten und Unsicherheiten, die der exakten Ermittlung von spezifischer Oberfläche und Teilchengröße entgegenstehen, ist Übereinstimmung nicht ohne weiteres zu erwarten. Jeder der gefundenen Vergleichswerte kann durch prinzipielle und zufällige Fehler beider Meßmethoden und durch die objektive Beschaffenheit des Pulvers, bzw. durch einzelne dieser Faktoren beeinflußt sein. Durch zahlreiche, unter verschiedenen Bedingungen angestellte Messungen wurde versucht, gewisse Regelmäßigkeiten zu finden, die etwas über die Zuverlässigkeit der beiden Methoden und die spezifischen Eigenschaften der einzelnen Pulversorten auszusagen erlauben.

Ähnliche Vergleichsuntersuchungen sind bisher vornehmlich an nichtmetallischen Substanzen, insbesondere an Graphit, ausgeführt worden (5–7). Metallpulver untersuchten z. B. R. Bernard und F. Davoine (8) sowie A. D. Franklin, R. Campbell und J. Weinman (9). Die erstgenannten Autoren prüften gemahlene, nichtmagnetische Pulver (Wolfram), während letztere besonderen Wert auf die Beschreibung einer Zusammenballungen vermeidenden Präparationstechnik legten.

2. Bemerkungen zur Oberflächenmessung nach BET

Die Oberflächenmessung nach dem BET-Verfahren wurde häufig in der Literatur beschrieben (4, 10–14), so daß hier nur auf Unsicherheiten der Methode eingegangen werden soll.

Diese Unsicherheiten betreffen meist Fragen der Meßtechnik und der Auswertung. Grundsätzliche Einwände gegen die Theorie der Mehrschichtenadsorption sind, trotz mancher Bedenken gegen die theoretische Bedeutung der Formulierungen von Brunauer, Emmett und Teller, in neuerer Zeit nicht mehr erhoben worden. Die prinzipielle Brauchbarkeit des BET-Verfahrens zu Oberflächenmessungen ist heute ebenfalls allgemein anerkannt. Überdies ergab sich die von Brunauer, Emmett und Teller angegebene Beziehung auch mit Hilfe der statistischen Mechanik, wie T. Keii (15) zeigte.

Unter diesen Voraussetzungen bleiben im wesentlichen zwei Quellen für systematische Fehler bestehen:

1. eventuelle Ungenauigkeiten in der Bestimmung des Gasvolumens zu monomolekularer Bedeckung des Adsorbens, bzw. der erforderlichen Anzahl Adsorptiv-Molekeln:

2. ungenaue Kenntnis des Oberflächenbedarfes einer adsorbierten Molekel.

Der erste Punkt betrifft die Exaktheit der Versuchsdurchführung. Adsorptionsmessungen werden durch zahlreiche Faktoren beeinflußt. Auffällig ist, daß die einzelnen Verfasser die Fehlerquellen in sehr unterschiedlichem Maße experimentell und rechnerisch berücksichtigen. Das gilt vor allem für die beiden wichtigsten Einflüsse, die Entgasung der Probenoberfläche und die Bestimmung des toten Raumes.

Allzu intensive Wärmebehandlung bei der Oberflächenentgasung birgt die Gefahr in sich, daß Sintereffekte auftreten, die die Oberflächenwerte stärker beeinflussen als ein Rest adsorbierten Fremdgases. Anschauliche Beispiele über die Wirkung der Entgasungsbedingungen auf verschiedene Substanzen findet man bei W. L. H. Moll (13).

Der tote Raum sollte bei volumetrischen Apparaturen vor jeder Bestimmung mit nichtadsorbierbarem Gas ausgemessen werden. Das erfordert zusätzlich Zeit und ist (auch bei 0°C) nur mit sehr reinem Helium durchführbar. Deshalb wurde er von verschiedenen Autoren, z. B. von H. Funk und F. Rämmele (5), nur im leeren Zustand gemessen und das vom Adsorbens ausgefüllte Volumen aus dessen Einwaage und Dichte errechnet. Obwohl die Dichte der Pulver in schwer zu übersehender Weise von der des kompakten Materials abweicht und pyknometrische Dichtebestimmungen oft von der verwendeten Flüssigkeit und anderen Versuchsbedingungen, wie Einwirkungsdauer und Benetzbarkeit, abhängen, übersteigt die dadurch hervorgerufene Unsicherheit im Endergebnis kaum 1%.

Von dieser Größenordnung und zum Teil noch geringer sind auch die anderen Einflüsse (z. B. Zugang des Adsorptivs zu eingeengten Oberflächenbezirken, extreme Temperaturkonstanz des Kühlbades, unterschiedliche Temperatur des Gases in den verschiedenen Teilen der Apparatur, Adsorption an Gefäßwandungen), so daß darauf hier nicht eingegangen werden soll, da die noch zu besprechenden Unsicherheiten und die Schwierigkeiten des Vergleiches mit elektronenmikroskopischen Werten Fehlergrenzen bedingen, die um etwa eine Zehnerpotenz höher liegen. Auch das Steigern der Ablesegenauigkeit über $\pm$ 0,02 ml und $\pm$ 0,2 Torr ist nur in besonderen Fällen sinnvoll. Fehler der graphischen Auswertung sind stets zu beachten. Ungenauigkeiten des Diagrammpapiers und Zeichenfehler sind quantitativ schwer erfaßbar und wirken sich zum Teil erheblich auf das Ergebnis aus. Deshalb ist die B-Punkt-Methode als besonders unsicher anzusehen, obwohl zum Teil gute Übereinstimmung zwischen beiden Auswerteverfahren erzielt wurde (4, 16, 21).

Die ungenaue Kenntnis des wahren Flächenbedarfs einer adsorbierten Molekel bedingt die größte Unsicherheit im BET-Verfahren.

Brunauer und Emmett nahmen ursprünglich an [vgl. z. B. (18)], daß es möglich sei, den Flächenbedarf nach

$$\sigma = 4 \cdot 0{,}866 \cdot \left(\frac{M}{4\sqrt{2}L \cdot \varrho}\right)^{2/3} \qquad [1]$$

zu berechnen.

M = Molekulargewicht; L = Loschmidtzahl; ϱ = Dichte.

Inzwischen sind von verschiedenen Autoren Bedenken wegen der Verwendung des theoretischen Wertes zur Berechnung der spezifischen Oberfläche bekannt geworden. In Tab. 1 werden die nach [1] berechneten und die experimentell angewendeten oder gefundenen Werte gegenübergestellt. Die Tabelle gibt nur einen Ausschnitt aus der Vielzahl der Arbeiten und erhebt keinesfalls Anspruch auf Vollständigkeit. Sie möge lediglich dazu dienen, die Problematik des Oberflächenbedarfs einer Molekel zu demonstrieren.

Daraus geht hervor, daß die Unsicherheit im σ-Wert sicherlich zahlenmäßig alle im vorhergehenden Abschnitt geschilderten Fehlerquellen weit übertrifft. Als Grundlage für die eigenen Versuche wurde der Oberflächenbedarf der n-Butanmolekeln, in Anlehnung an die Ausführungen von S. Unger (11), zu 39 Å² angenommen.

Aus dem Vergleich der Meßergebnisse von Stickstoff und Butan ergab sich ein Wert von 40 Å² (25). P. Royen, A. Orth und K. Ruths (21) erhöhten bei BET-Messungen an metallischen Eisen- und Nickelpulvern sowie deren Oxyden den Oberflächenbedarf der Benzolmolekel von 31,0 Å² auf 41,3 Å², um Übereinstimmung mit den Stickstoffadsorptionsmessungen an den gleichen Substanzen zu erzielen. Man erkennt, daß der theoretische Wert nach Gleichung [1] in beiden Fällen zur Berechnung der spezifischen Oberfläche um etwa 25% erhöht wurde, Daß dieser σ-Wert nicht nur experimentell gefunden wurde, sondern nach A. S. Russell und C. N. Cochran (25) ebenso aus einem anschaulichen Adsorptionsmodell für n-Butan folgt, ist zu beachten.

Die Zahl 39 Å² muß jedoch nicht für alle von uns untersuchten Pulver gültig sein. Nach S. Unger (11) und R. A. W. Haul (22) beeinflussen energetische Inhomogenitäten der Oberfläche den Bedeckungszustand und damit den scheinbaren Oberflächenbedarf der adsorbierten Molekeln. Wenn diese infolge energetischer Unterschiede an der Oberfläche nicht genügend Beweglichkeit besitzen, um sich in dichtester Packung zu lagern, bedecken sie scheinbar zu große Flächen. Derartige Inhomogenitäten sind vorwiegend an scharfen Ecken, Kanten und Spitzen der Pulverteilchen zu vermuten. Eine Schwankung des Oberflächenbedarfs der Butanmolekeln an der Oberfläche ist deshalb im vorliegenden Fall möglich.

Vergleichsmessungen werden dann besonders schwierig sein, wenn die untersuchten Präparate eine ausgedehnte innere Oberfläche haben. Das ist vor allem bei porösen Adsorbentien der Fall, und deshalb ist auf Porosität der Proben zu achten.

Mit poröser Struktur ist zu rechnen, wenn Hysterese zwischen Adsorptions- und Desorptionsisotherme beobachtet wird. Daher wurden hier stets einige Desorptionspunkte im Anschluß an die Adsorptionsisotherme aufgenommen. Die Isothermen verliefen zwar nicht immer streng reversibel, jedoch zeigten einige Versuchsreihen mit unterschiedlichen Einwaagen, daß auch Meßfehler in der Größenordnung der beobachteten Abweichungen lagen. Überdies ist nicht anzunehmen, daß die verhältnismäßig oberflächenarmen Metallpulver, bei denen die Unregelmäßigkeiten auftraten, Mikroporen aufweisen. Darauf deuten auch die angestellten Dichtemessungen hin.

Tabelle 1

Gegenüberstellung der von verschiedenen Autoren errechneten, gemessenen und bei BET-Messungen verwendeten Werte für den Flächenbedarf σ adsorbierter Molekeln

Adsorptiv, Flächenbedarf einer Molekel, ber. nach Gl. [1]	Autoren, Literatur Nr., Ersch.-Jahr	Adsorpt. Temperatur (°C)	Adsorbens	σ (Å²) aus Vergleichsmessungen ermittelt	σ (Å²) bei BET-Messungen verwendet	Bemerkungen
	Brunauer u. Mitarb. (4, 10, 18), 1937/40	— 252,5 — 195,8 — 183,0	Fe- und Fe-Al_2O_3-Katalysatoren	—	13,8 16,2 17,0	Theoretische Werte gemäß Gl. [1] verwendet.
	Harkins u. Jura (19), 1944	— 195,8	TiO_2; $ZrSiO_4$; TiO_2-Al_2O_3; SiO_2; $BaSO_4$	15,95 bis 16,15	16,2	Ermittlung des σ-Wertes durch Vergleich der BET-Ergebnisse mit den unabhängigen Verfahren der Autoren
			SiO_2-Al_2O_3-porös	13,6 bis 16,8	16,2	
	Ries, jr. u. a. (16, 17), 1945	— 195,8	Schwermetallkatalysatoren, z. T. d. Kieselgur verstärkt	—	16,2	Theoretischer Wert gemäß Gl. [1] verwendet
Stickstoff σ_{fest}*) = 13,8 Å² $\sigma_{fl.}$ = 16,2 Å²	Rhodin (20) 1950	— 195,1 — 184,0	Kupfer, teilweise oberflächlich oxydiert	— —	16,1 16,1	Nach Ansicht des Autors wahrscheinlichster Wert
	Ruths, Dissertat. (vgl. 21), 1954	— 196,0	Fe- und Ni-Pulver u. deren Oxyde	—	16,2	Theoretischer Wert n. Gl. [1] verwendet
	Haul (22), 1956	— 196,6 — 184,3	Silika-Ärogel, Füllstoffruß, $CaCO_3$-feinverteilt, Calcitkristalle, Fe-Pulver	— —	16,2 17,0	Verfasser übernimmt theoret. Werte, weist auf Problematik hin, empfiehlt Einheitlichkeit bei der Verwendung von σ-Werten
	Brunauer u. Mitarb. (4, 10, 18), 1937/40	0	Fe- u. Fe-Al_2O_3-Katalysatoren	—	32,0 32,1	Theoretischer Wert gemäß Gl. [1] verwendet
	Wooten u. Brown (23) 1943	— 116,0	Erdalkalioxyde	—	32,0	Theoret. Wert gemäß Gl. [1], gestützt durch Lit.-Angaben, wonach Butanmolekel flach auf d. Oberfläche liegt u. Rechteck v. 4,3 · 7,45 Å² bedeckt
	Harkins u. Jura (19), 1944	0	TiO_2; $ZrSiO_4$; TiO_2-Al_2O_3; SiO_2; $BaSO_4$;	54,0	—	Vergleich mit unabhängigen Methoden der Autoren
			SiO_2-Al_2O_3-porös	37—52	—	Vergleich mit N_2 (σ = 16,2 Å²)
n-Butan σ_{fest} = 32,0 Å² $\sigma_{fl.}$ = 32,1 Å²	Davis, jr. u. Mitarb. (24) 1947	— 78 0	Ag-Folie, Monel-Band, Glaskugeln, W-Pulver, ZnO, Al_2O_3, Silikagel	43,4 46,9	—	Nach Vergleichsmessungen mit N_2 und an geometrisch definierten Oberflächen
	Russell u. Cochran (25), 1950	0	Aluminiumoxyde	39,0	—	Mittel d. Vergleichsmessungen mit N_2 und nach Modell berechnet
	Rienäcker u. Mitarb. (z. B. 11, 12) seit 1953	0	Verschiedene metallische und oxydische Katalysatoren u. Mischkatalysatoren	—	39,0	Nach Ansicht d. Autoren wahrsch. Wert, da Übereinst. der Vergleichsmessungen mit N_2 mit Modell von Russell u. Cochran (25)
	Funk u. Rämmele (5) 1954	0	Füllstoffruß	32,1	56,6 32,1	Extremwerte d. Lit. m. elektronenmikr. Untersuchungen verglichen; beste Übereinst. m. σ = 32,1 Å²

*) σ_{fest} bzw. $\sigma_{fl.}$ gibt an, ob in Gl. [1] die Dichte des festen oder flüssigen Adsorptivs verwendet wurde.

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Adsorptiv, Flächenbedarf einer Molekel, ber. nach Gl. [1]	Autoren, Literatur Nr., Ersch.-Jahr	Adsorpt. Temperatur (°C)	Adsorbens	σ(Å²) aus Vergleichsmessungen ermittelt	σ(Å²) bei BET-Messungen verwendet	Bemerkungen
Heptan $\sigma = 45$ Å² (aus kristallograph. Daten berechn.)	Harkins u. Jura (19), 1944	25,0	TiO_2; $ZrSiO_4$; TiO_2-Al_2O_3; $BaSO_4$; SiO_2	62,0	—	Vergleich mit unabhängigen Methoden der Autoren
Benzol $\sigma_{fl.} = 31{,}0$ Å²	Orth, Dissertat. (vgl. 21). 1954	16,0	Fe- u. Ni-Pulver u. deren Oxyde	41,3	41,3	Nach Vergleichsmessungen mit N_2 (s. o.)
Krypton $\sigma_{fest} = 14{,}0$ Å² $\sigma_{fl.} = 15{,}2$ Å²	Davis, jr. und Mitarb. (24), 1947	— 195,0	Ag-Folie, Monel-Band, Glaskugeln W-Pulver, ZnO, Al_2O_3, Silikagel	20,8	—	Nach Vergleichsmessungen mit N_2 und an geometrisch definierten Oberflächen
	Haul (22), 1956	— 196,0 — 184,0	Silika-Ärogel; Füllstoffruß; $CaCO_3$ feinverteilt Calcitkristalle, Fe-Pulver	22,0 23,0	— —	Nach Vergleichsmessungen mit N_2 (s. o.). Die angegebenen Werte sind Mittelwerte. σ schwankte zwischen 23,6 und 18,4 Å²

3. Betrachtungen zur Teilchengrößenmessung mit dem Elektronenmikroskop (EM)

Auch Prinzip und Routine der elektronenmikroskopischen Auswertung sind kritisch zu betrachten, um Fehlereinflüsse je nach Maßgabe zu kennen oder auszuschalten.

Die Vermessung kleinster Teilchen ist durch das Auflösungsvermögen des Elektronenmikroskopes begrenzt.

Der Hersteller des von uns verwendeten Gerätes (Elmi C – Carl Zeiss, Jena) gibt $\delta \approx 50$ Å (bei V = 20000:1) an. Kornverteilungen, die die Auflösungsgrenze teilweise unterschreiten, werden im unteren Bereich unsicher bestimmt. Noch erkennbare Teilchen mit Ausdehnungen und Abständen unterhalb der Auflösungsgrenze liefern nur bedingt auswertbare Aufnahmen, da die Objekteinzelheit im Kontrast nicht eindeutig begrenzt ist. Stärkere Streuungen der Meßwerte sind im unteren Bereich zu erwarten.

Kaum sicher wahrnehmbare kleinste Teilchen fehlen in der Statistik. Derartige Häufigkeitsverteilungen ergeben für den Vergleich zu große Mittelwerte. Im gleichen Sinne ändert sich der Mittelwert, wenn Zusammenballungen nicht getrennt werden können.

Mit dem Auflösungsvermögen ist die Gestalterkennbarkeit eng verknüpft. Ein n-Eck ist nur dann als solches zu erkennen, wenn der Durchmesser d des zugehörigen Kreises mehr als das n-fache vom Auflösungsvermögen δ des benutzten Gerätes beträgt (26):

$$d > n\delta\,. \qquad [2]$$

Die Teilchen wurden wegen ihrer einheitlichen Gestalt bei unseren Messungen wie Sphäroide (Kugeln, Ellipsoide) behandelt, doch können sie auch polyedrisch begrenzt sein.

Bei größeren Teilchen treten andere Schwierigkeiten auf.

Gröbere Pulver sind meist kompliziert aufgebaut und begrenzt (zerklüftet, spratzig). Einmal ist es nur nach besonderen Vereinbarungen möglich, die Teilchengröße durch eine einzige Zahl zu charakterisieren. Andererseits ist der Vergleich geometrisch komplizierter Körper nach BET fragwürdig, wie folgende Überlegung zeigen soll:

Es werde ein in den Konturen kugeliges, mit Einbuchtungen versehenes Teilchen nach BET und mit dem EM vermessen. Für die geometrische Oberfläche gilt unmittelbar $O_{BET} \geqq O_{EM}$, denn auf der „BET-Kugel" haben mehr Butanmolekeln Platz als auf der, die das Elektronenmikroskop „sieht". M. a. W. das Elektronenmikroskop läßt nur eine ideale Kugel erkennen, während die Butanmolekeln außerdem die Vertiefungen „wahrnehmen". Für die spezifische Oberfläche gilt die gleiche Beziehung, denn die Masse des Teilchens bleibt von beiden Untersuchungsmethoden unberührt. Die Ungleichung kann als Unzulänglichkeit des Elektronenmikroskopes aufgefaßt werden, da es lediglich Konturen wahrnimmt, während das BET-Verfahren die räumliche Beschaffenheit des Teilchens abtastet.

Die spezifische Oberfläche O_{BET} wird mit dem mikroskopisch bestimmten Durchmesser nach

$$d = \frac{6}{O \cdot \varrho} \qquad [3]$$

verglichen.

d = Durchmesser; O = Spezifische Oberfläche; ϱ = Dichte[1]).

Sie gilt jedoch nur für kugelförmige Teilchen, weshalb $d_{BET} \leqq d_{EM}$ wird.

[1]) Die in Gleichung [3] enthaltene Dichte der Pulver muß von Fall zu Fall pyknometrisch bestimmt werden und bedingt eine zusätzliche Unsicherheit. (Vgl. S. 20.)

Die geometrischen Verhältnisse bedingen die größten Unsicherheiten des Vergleiches.

Diese Überlegungen lassen folgendes erwarten: Kleinste, an der Grenze der Auflösung liegende Pulver werden mit dem E. M. unter Umständen zu groß gemessen. Für größere Pulver besteht die Wahrscheinlichkeit, daß unterschiedlich orientierte Kristallflächen wachsen und daher komplizierte, zerklüftete oder rauhe Oberflächen entstehen. Sie werden demzufolge für den Vergleich ebenfalls zu große Durchmesserwerte liefern, sofern sich nicht durch den Ultraschalleinfluß bei der Präparation eine gegenläufige Tendenz herausstellt (vgl. S. 25 u. 29). Abgesehen von diesen Grenzfällen sollte man Übereinstimmung der Methoden derart erwarten, daß das Verhältnis $O_{BET}:O_{EM}$ wenig größer als 1 ist.

Die Meßgenauigkeit am EM bewegt sich, abgesehen von der Genauigkeit der Methoden, mit denen die Mikrogramme ausgewertet werden, im Bereich der Genauigkeit, die für die Vergrößerung angegeben wurde.

Die Zeiß-Mikroskope werden mit Abdrucken optischer Strichgitter geeicht, wobei man einen Fehler von 5% zuläßt. Vorausgesetzt werden muß, daß die Vergrößerung in der Bildebene isotrop ist. Die Elektronenoptik sollte daher vor jeder Aufnahme auf Zentrierung und Astigmatismus hin geprüft und korrigiert werden, da sich sonst Bildfehler einstellen.

Außerdem dürfen nur optimal belichtete Bilder ausgemessen werden. An einem überlichteten Negativ z. B. ist das Teilchen „überstrahlt" und daher zu klein abgebildet. Um Kopierfehler auszuschalten, empfiehlt es sich, das Negativ auszuwerten.

Ferner sind die Fehlerquellen der Präparation zu beobachten. Die Präparationsmethode muß derart sein, daß alle statistischen Kennzeichen des Kollektivs in den Präparaten wiederzufinden sind.

Es darf kein Auswahleffekt entstanden sein. Eine Kontrolle der Präparate auf Auswahlerscheinungen ist nur schwer möglich. Sie lassen sich dadurch bedingt ausschalten, daß Aufnahmen von verschiedenen Präparaten des gleichen Materials ausgewertet werden.

Zusammenballungen geben Anlaß zu subjektiven Fehlern bei der Auswertung. Auswahleffekte treten auch dann ein, wenn nur günstig (nach Gestalt-, Kontrast- und Nachbarschaftsverhältnissen) liegende Teilchen erfaßt werden. Deshalb ist jedes irgend meßbare Teilchen aufzunehmen. Um Einzelteilchen aus Zusammenballungen als solche zu isolieren, genügt es häufig, wenn die Kontrastverhältnisse der Aufnahme beachtet werden. (Wo dies nicht ausreicht, helfen Stereoaufnahmen und schrägbedampfte Präparate weiter.)

Zufällige Fehler, nach denen die Teilchen teils zu groß, teils zu klein gemessen werden, dürften sich bei genügend großer Teilchenzahl, hier etwa 700, herausmitteln.

4. Kennzeichnung des Versuchsmaterials; Durchführung der Oberflächenmessungen

Die Präparate entstanden im Rahmen von Untersuchungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften feinster Eisen- und Eisen-Nickel-Pulver von den Entstehungsbedingungen.

Dazu wurden verschiedene Eisen- und Eisen-Nickel-Salze durch Fällung oder Kristallisation erzeugt, in verschiedenen Gasatmosphären und bei unterschiedlichen Temperaturen zersetzt und die erhaltenen Oxyde im Wasserstoffstrom bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 142 m/h reduziert. Reduktionstemperatur und -zeit wurden variiert. Die in den Tabellen angegebenen Temperaturen schwankten etwa 1,5% um den Sollwert.

(Auf präparative Einzelheiten soll hier nicht eingegangen werden.)

Als Beispiele führen wir zwei Versuchsreihen an:

Tabelle 3 (S. 30) enthält die Feinheitsänderungen des Endproduktes (Eisenpulver) mit steigender Zersetzungstemperatur des Ausgangssalzes (Eisenoxalat). Die Ausgangssalze wurden wegen des Interesses am entstehenden Eisenoxyd zwei Stunden unter Luftabschluß zersetzt. Tabelle 4 (S. 30) enthält die Änderung von Teilchengröße und spezifischer Oberfläche aus Mischoxalaten gewonnener Präparate in Abhängigkeit von ihrem Nickelgehalt und der Reduktionstemperatur als Parameter. Kohlenstoff- und Metallgehalt der erwähnten Fe- und FeNi-Pulver bzw. -Oxyde und die jeweilige Vorbehandlung sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Oberflächenmessungen wurden nach G. Rienäcker und S. Unger (12) mit *n*-Butan durchgeführt[2]). Die Apparatur entsprach im wesentlichen der der genannten Autoren.

Die Pulver wurden nach der Reduktion (bzw. Zersetzung) 15 min unter Wasserstoff (bzw. in der Zersetzungsatmosphäre) abgekühlt und in ein mit Schliff am Ofen befestigtes Kölbchen gefüllt. Dieses wurde mit Schliffstopfen verschlossen sofort an die Apparatur gebracht. Dort wurden alle metallischen Pulver noch 30 min bei 300° C nachreduziert, um evtl. eingetretene oberflächliche Oxydation rückgängig zu machen. Die Pulver entgasten dann bei der gleichen Temperatur im Hochvakuum. Die Entgasung dauerte einheitlich 1 Stunde, da sich das Entgasungsvakuum von 10^{-4} Torr bei der Mehrzahl der Präparate bereits nach 30 Minuten einstellte. Nach Abschalten der Pumpe hielt das Vakuum bis zum Beginn der Messung bei 10^{-3} Torr. Zur angegebenen Reduktionszeit kommt also außer 20 min Anheizzeit einheitlich eine Temperzeit von $1^1/_2$ Stunden bei 300° C hinzu. (Die oxydischen Proben waren

[2]) Herrn Prof. Dr. G. Rienäcker und seinen Mitarbeitern, insbesondere Herrn Dr. S. Unger, sei für ihre Unterstützung und für die Überlassung von *n*-Butan herzlich gedankt.

Tabelle 2

Chemische Zusammensetzung der in den Tabellen 3 und 4 aufgeführten Proben.
(Die Werte unter 1a bis 2b beziehen sich auf Tabelle 3, die unter 3a bis 5b auf Tabelle 4.)

Lfd. Nr.	Art der Proben	Herstellungsweg	Metallgehalt %	Kohlenstoffgehalt %	Bemerkungen
1a	Fe-Oxyde	Zersetzung von Fe-Oxalat unter Luftabschluß 2^h zwischen 350 und 550° C,	70–72	~ 2,5	Proben sind stark inhomogen, enthalten neben Fe_3O_4 und γ-Fe_2O_3 noch etwa 5% metallisches Fe, ungleichmäßig verteilt
1b	Fe-Oxyde	Zersetzung von Fe-Oxalaten unter Luftabschluß 2^h zwischen 650 u. 1050° C,	72–74	≦ 0,5	Proben inhomogen, wie 1a, enthalten sicher mehr metallisches Fe. Der C-Gehalt der bei 850 und 1050° C zersetzten Proben liegt unter 0,1%
2a	Fe-Pulver	Reduktion der unter 1a genannten Oxyde im Wasserstoffstrom 5^h bei 350° C*)	99–100	0,1–0,3	
2b	Fe-Pulver	Reduktion der unter 1b genannten Oxyde wie bei 2a	99–100	≦ 0,05	
3a	Fe-Ni-Mischoxyde mit Einwaagen von 0—60 Gew.% met. Ni.	Zersetzung von Mischoxalaten im Luftstrom 5^h bei 350° C	70–75	0,05 – 0,10	Metallgehalt je nach dem Verhältnis Fe/Ni
3b	Fe-Ni-Mischoxyde mit Einwaagen von 61 bis 100 Gew.% met. Ni.	vergl. 3a	~ 75	0,1 – 0,2	
4a	Legierte Fe-Ni-Pulver mit 0 bis 60 Gew.% Ni	Reduktion der unter 3a genannten Oxyde im Wasserstoffstrom 5^h bei 350 bzw. 400° C *)	99–100	≦ 0,05	Die Zusammensetzung der Legierungen weicht bei den unter 3, 4 und 5 genannten Proben maximal 1% vom angegebenen Sollwert ab
4b	Legierte Fe-Ni-Pulver mit 61–100 Gew.% Ni	Reduktion der unter 3b genannten Oxyde wie bei 4a	99–100	0,05–0,1	Der Metallgehalt beträgt beim Rein-Ni nur 97,5%
5a	vgl. 4a	Reduktion der unter 3a genannten Oxyde im Wasserstoffstrom 5^h bei 300° C*)	97–100	≦ 0,05	
5b	vgl. 4b	Reduktion der unter 3b genannten Oxyde wie bei 5a	96–99	um 0,1	Der Metallgehalt beträgt beim Rein-Ni nur 95,2%

*) Hinzu kommen für alle Proben 20 min Anheizzeit sowie unmittelbar vor der Oberflächenmessung 30 min Nachreduktion bei 300° C und 60 min Entgasung bei 10^{-4} Torr und 300° C.

natürlich nur der einstündigen Entgasung ausgesetzt. Diese Behandlungen hatten keinen merklichen Einfluß auf die Untersuchungsergebnisse, wie zweifache Messung mit entsprechender doppelter Nachreduktion und Entgasung bei einigen Proben ergab. Im Anschluß an die Messungen wurden die Pulver, soweit sie pyrophor waren, mit Benzol bespritzt und im Vakuumtrockenschrank bei 0,5 Torr und 60 bis 70° C getrocknet.

Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an Pulvern einer Charge betrug 5%, während die Werte für die spezifischen Oberflächen gleichartig hergestellter Proben verschiedener Chargen um 10% schwankten. In den Abweichungen war keine Systematik festzustellen.

Zur pyknometrischen Dichtebestimmung (27a–c) wurden die Pulver nochmals eine Stunde bei 200° C und $5 \cdot 10^{-4}$ Torr ausgeheizt. Anschließend wurde das zur Dichtemessung benutzte Benzol in das Pyknometer eindestilliert und das von der Probe bei 25 ± 0,05° C eingenommene Volumen bestimmt.

5. Präparation für die elektronenmikroskopische Untersuchung

5. 1. Zusammenballungen und ihre Ursachen

Zur Präparation von „Einzelteilchen" für die Untersuchung im Elektronenmikroskop sind mehrere spezielle Verfahren bekannt geworden. Stets ist das Pulver auf einen Objektträger, der mit einem dünnen, Kontrast und Auflösungsvermögen wenig beeinflussenden Trägerfilm (Collodium, Movital, Formvar) überzogen ist, aufzustäuben, aufzurauchen oder aus einer Suspension absitzen zu lassen. Die Präparation hat dabei folgenden Ansprüchen an das fertige Präparat zu genügen:

1. Das einzelne Teilchen soll unbeschädigt auf den Objektträger gelangen.
2. Zusammenballungen sind zu verhindern; bestehende Aggregationen sind aufzulösen oder soweit aufzulockern, daß statistische Prüfungen möglich werden.
3. Die Teilchenbelegung muß für die Korngrößenbestimmung relativ dicht sein.
4. Die auf den auszuwertenden Aufnahmen vorliegenden Teilchen müssen die Eigenschaften der Grundgesamtheit wiedergeben. (Es darf keine Auswahlpräparation stattfinden.)

Während der Präparation wirken verschiedene Kräfte auf die Teilchen ein. Wenn man, wie im vorliegenden Fall, als Einzelteilchen nur solche anspricht, die durch „primäre chemische Bindung"[3]) zusammengehalten werden, müssen bei der Präparation Kräfte aufgewandt werden, die kleiner als diese aber größer als jene sind, die weitere Zusammenballungen der Teilchen verursachen. Gleichzeitig muß dafür gesorgt werden, daß sich nach Verschwinden der dispergierenden Kräfte nicht erneut Agglomerate bilden können. In den untersuchten Größenintervallen sind für die Zusammenballungen z. B. van der Waalssche Kräfte verantwortlich, ebenso üben die Oberflächenspannungen der verwendeten Suspendien merklichen Einfluß aus. Elektrostatische und bei magnetischen Pulvern magnetische Anziehung in Eigen- oder Fremdfeldern (Erdfeld) erschweren es, ein Präparat herzustellen, bei dem die Teilchen im Mikroskop voneinander isoliert wiederzufinden sind.

Die untersuchten Metallpulver (Eisen, Nickel), sowie ein Teil der Oxyde (Spinelltyp) sind ferromagnetisch. Die Teilchenabmessungen liegen in Größenordnungen, wo man wenige oder nur einen magnetischen Elementarbezirk pro Teilchen und daher hohe Koerzitivkräfte antrifft. [Vgl. z. B. (9).] Daher war die Zusammenballungstendenz besonders ausgeprägt.

Es galt, eine geeignete Präparationsmethode zu finden, die den o. a. Forderungen entsprach, so daß Korngrößenmessungen ausführbar wurden.

5. 2. Präparation der Pulver

In der Literatur finden sich zahlreiche Arbeiten über die Präparation pulverisierten Materials [besonders eingehend bei M. C. Schuster und E. F. Fullam (28)] und dessen elektronenmikroskopische Prüfung. Zur Beseitigung von Zusammenballungen werden verschiedene Methoden vorgeschlagen:

Franklin, Campbell und Weinman (9) stellten bei der Untersuchung von Eisen- und Eisen-Kobalt-Pulvern aus groben Fraktionen Suspensionen her, die zwischen Glasobjektträgern bis zum Eintrocknen verrieben und dann auf Zaponlack präpariert wurden. Bei feinerem Pulver mit starkem magnetischem Eigenfeld versagt diese Methode. (Bei den eigenen Untersuchungen ließen sich hiernach lediglich einige Oxyde günstig verteilen.) Franklin und Mitarb. suspendierten daher feinere Pulver im Collodium-Lack, gaben die Mischung zusammen mit einer Glaskugel in eine Gelatinekapsel und ließen diese längere Zeit im Wechselfeld (etwa 1800 Oe) rotieren. Anschließend wurde die Mischung wie üblich weiterpräpariert. Die Aufnahmen der Verfasser bestätigten die Brauchbarkeit der Methode. Nachteilig ist der erhebliche Zeitaufwand, denn die Dauer der Magnetfeldbehandlung kann bis zu einer Woche betragen.

M. v. Ardenne (30) benutzte den „Objektträgervibrator". Eine Stimmgabel ist an einem offenen Transformatorjoch befestigt und wird durch eine wechselstromdurchflossene Wicklung zu mechanischen Resonanzschwingungen angeregt. An den Enden der Stimmgabel werden die Objektträger befestigt, mit einem Tropfen Suspension beschickt und in Schwingung versetzt. Die Suspension „trocknet vibrierend" ein, wobei sich die Zusammenballungen auflockern. Einige Aufnahmen des Verfassers lassen erkennen, daß Teilchen von der Größenordnung 1 μ hinreichend isoliert werden. Feinere Teilchen sind selbst an diesem unmagnetischen keramischen Material nur wenig aufgelockert.

A. E. Wyler (31) „überrollt" mit einem Quecksilbertropfen nacheinander eine Anhäufung des Pulvers und die befilmte Objektträgerblende. Der Tropfen überträgt die Teilchen von der Pulveranhäufung auf die Objektträger, wobei sich eine verfeinerte Verteilung einstellt. Die Methode ist nach unseren Erfahrungen nicht absolut störungsfrei, da sich die Forderung nach absoluter Reinheit des Quecksilbers nur schwer verwirklichen läßt.

Eine von H. Kehler, A. Koch und K. Tesser (32) letzthin angegebene Methode erschien besonders aussichtsreich, die hier vorliegenden, stark aggregierenden Pulver zu trennen oder hinreichend aufzulockern. Dem Verfahren liegt die Beobachtung zugrunde, daß Teilchen bis zur Größe von 1 μ aus einer schwach viskosen Flüssigkeit mit dem Nebel gehen, wenn man diese bei geeigneter Frequenz und Leistung im Ultraschallfeld vernebelt. Die Anordnung zur Vernebelung von Suspensionen nach Kehler und Mitarb. zeigt Abb. 1.

Vernebelt wird aus einer kleinen Stahlmulde, die direkt auf den Schwinger aufgesetzt und auf die Schallfrequenz des Generators abgestimmt ist.

Die Proben der vorliegenden Untersuchung wurden jedoch direkt von der Metallbelegung eines 800-kHz-Quarzes für therapeutische Zwecke, der in der 3. harmonischen Oberwelle (2,4 MHz) angeregt war, vernebelt. Zur Suspension diente Benzol, das ja auch bei der Herstellung der Pulver benutzt wurde, um die Auswirkungen der Pyrophorität zu vermeiden. Zur Anregung der

[3]) Im Sinne von G. F. Hüttig (29).

Schwingungen stand ein Generator mit einer US-Leistung von 150 Watt zur Verfügung. In den Nebel wurden die üblichen mit Collodiumfolie überzogenen Drahtobjektträger mit 40 μ Maschenweite gebracht, so daß sich die Tröpfchen darauf absetzen konnten. Bereits bei kleiner Ultraschalleistung, wenn also die Flüssigkeit leicht aufwallt, werden die Zusammenballungen aufgelockert. Auflockern und Vernebeln sind zwei Vorgänge, die sich in einem Arbeitsgang, lediglich durch Steigern der HF-Spannung, erledigen lassen.

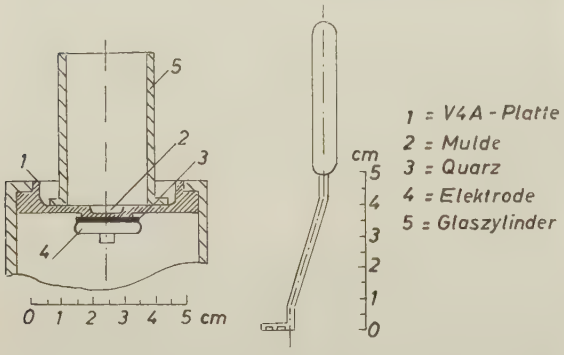


Abb. 1. Ultraschallgeber und Präparathalter zur Pulverpräparation nach Kehler und Mitarbeitern (32)

Die Kavitationskräfte im US-Feld begrenzten den Anwendungsbereich dieser Präparationsmethode auf zerklüftete Teilchen, entsprechend dem erwähnten Hinweis auf die Größe der aufzuwendenden Dispersionskräfte. Bei den vorliegenden stark zusammenballenden Pulvern wurden jedoch erst durch dieses Verfahren statistische Prüfungen ermöglicht.

5. 3. Teilchengrößenmessungen

Vier bis sechs Aufnahmen (6000:1) von verschiedenen Präparationen einer Probe wurden ausgewertet.

Die Teilchengrößen wurden nach einer Methode bestimmt, über die bereits an anderer Stelle berichtet wurde (33).

Danach dient eine keilförmige, nach Größenklassen steigender Intervallbreite unterteilte Schablone als Meßgerät (Abb. 2).

Das Bild des Teilchens wird mit einem verzeichnungsfrei abbildenden Vergrößerungsapparat derart auf die Meßeinrichtung projiziert, daß es deren Schenkel tangiert. Die Zahl unmittelbar über der Meßstelle gibt die Größenklasse an, in der ein Teilchen kreisförmiger Projektionsfläche zu zählen ist.

Teilchen elliptischer Projektionsfläche werden mit der mm-Teilung der Schablone ausgemessen und die Größenklasse des geometrischen Mittels der Achsenlängen unter ihrem Schnittpunkt in einem speziellen Nomogramm (Abb. 3) abgelesen.

Gemessene Teilchen werden markiert, um Doppelzählungen auszuschließen. Die Tabelle neben dem Diagramm gibt die Intervallgrenzen x_ν an der Schablone an.

Sie werden mit dem Gesamtvergrößerungsmaßstab V_g in die Grenzen der Teilchengrößenintervalle d_ν umgerechnet:

$$d_\nu = \frac{x_\nu}{V_g}. \qquad [4]$$

Es ergeben sich Teilchenzahlen n_ν, registriert in ν zugehörigen Korngrößenklassen. Jede Klasse ist durch den mittleren Teilchendurchmesser $d_{m,\nu}$ charakterisiert:

$$d_{m,\nu} = \frac{x_{a,\nu} + x_{a,\nu+1}}{2\,V_g}. \qquad [5]$$

Mit diesen Werten wird der Vergleichsdurchmesser

$$d_{EM} = \frac{\sum_\nu n_\nu \cdot d_{m,\nu}^3}{\sum_\nu n_\nu \cdot d_{m,\nu}^2} = \frac{6}{\varrho \cdot O_{EM}} \qquad [6]$$

gebildet, O_{EM} errechnet und mit O_{BET} verglichen.

6. Ergebnisse, Folgerungen

In Abb. 4 sind sämtliche Vergleichswerte zusammenfassend dargestellt.

Darin sind die Quotienten O_{BET}-/O_{EM} über der nach BET gemessenen spezifischen Oberfläche O_{BET} aufgetragen. Präparate aus der gleichen Ausgangssubstanz sind einheitlich gekennzeichnet, oxydische Substanzen besonders hervorgehoben.

Es wurde versucht, als Einzelteilchen (Sekundärteilchen) solche aufzufassen, die nicht durch magnetische Felder oder v. d. Waalssche Kräfte, sondern durch interkristalline

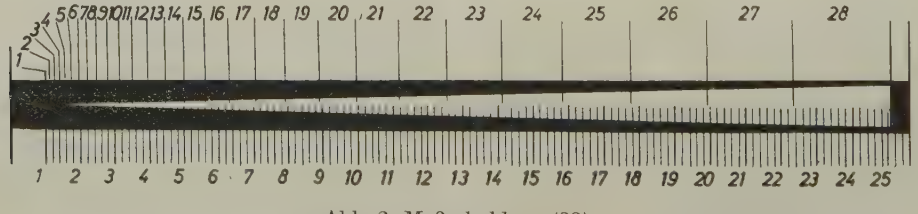


Abb. 2. Meßschablone (33)

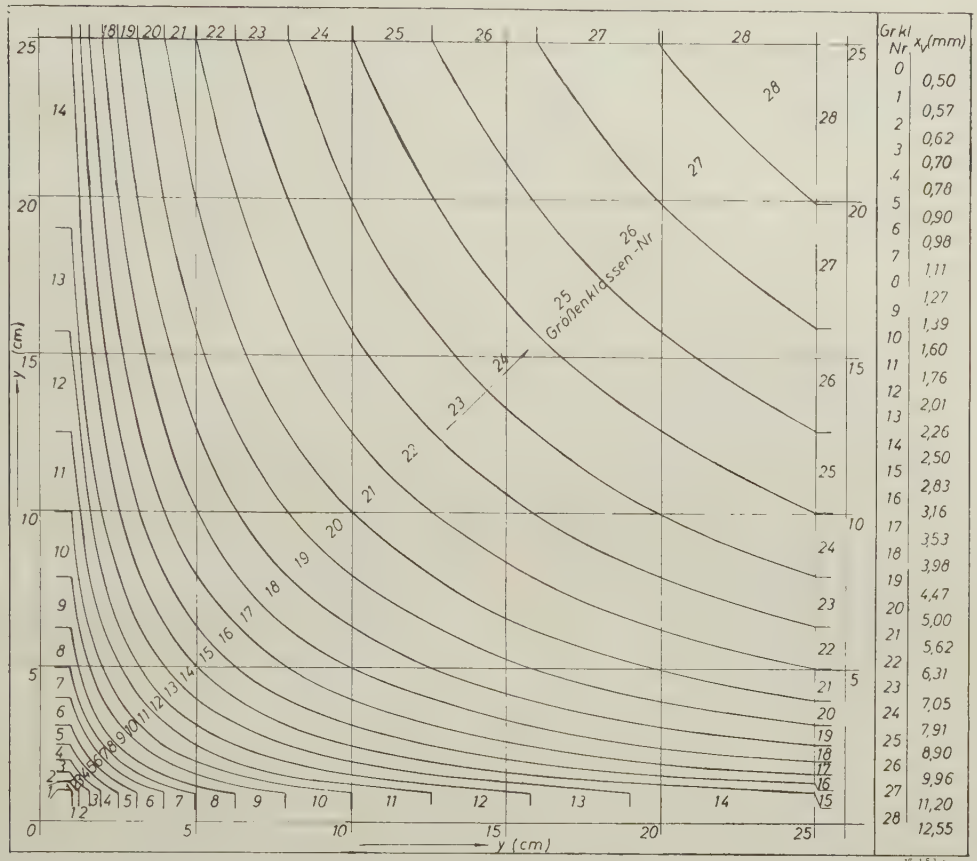


Abb. 3. Nomogramm zur Mittelwertbildung (33) für ungleichachsige Teilchen

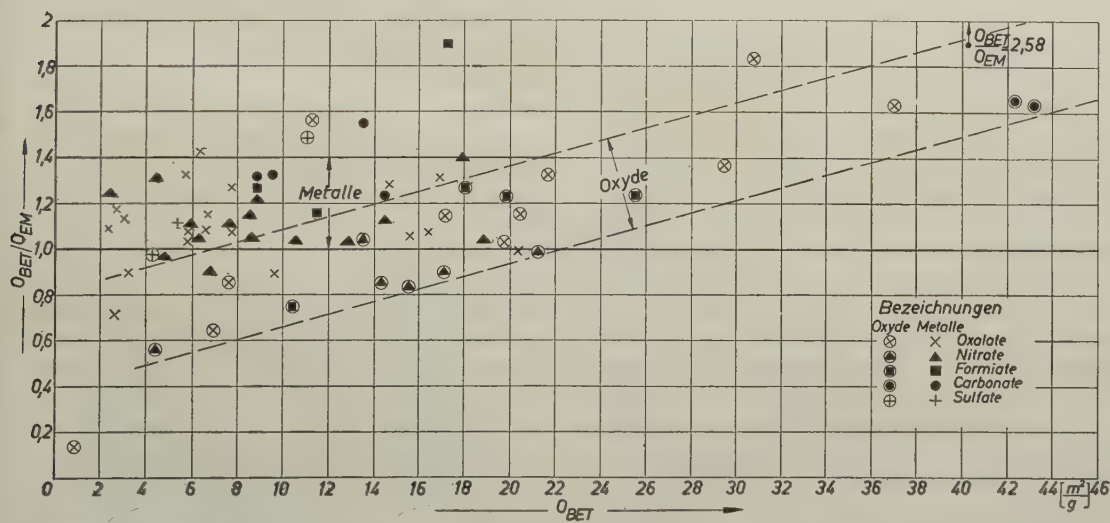


Abb. 4. Stichprobenschema der „Rauheitsfaktoren" $f = O_{BET}/O_{EM}$, aufgetragen über der spezifischen Oberfläche O_{BET}

und transkristalline Bindungen zusammengehalten werden.

Der Gesamteindruck bestätigt die Erwartung (S. 23), daß die Quotienten O_{BET}/O_{EM} (auch „Rauheitsfaktor" f genannt) vorwiegend etwas über 1 liegen. Dies bringt eine Häufigkeitsverteilung deutlicher zum Ausdruck, Abb. 5.

Das Maximum der Verteilung liegt bei 1,2. Ursprünglich ergab sich die unterbrochen gezeichnete Verteilung, wonach die Mehrzahl der Rauheitsfaktoren Werte unter 1 zeigte. Dieses Ergebnis schien physikalisch wenig sinnvoll[4]).

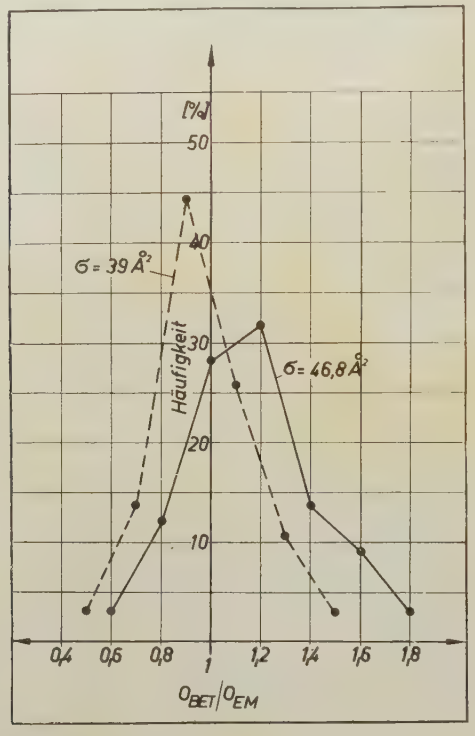


Abb. 5. Häufigkeitsverteilungen der „Rauheitsfaktoren" $f = O_{BET}/O_{EM}$ für den Flächenbedarf $\sigma = 39$ und 46,8 Å²

Beim BET-Verfahren dürften gemäß den Darlegungen auf S. 20 systematische Abweichungen dieser Größenordnung (20%) nur durch die Unsicherheit im Flächenbedarf einer adsorbierten Butanmolekel (σ-Wert) hervorgerufen werden. In Tabelle 1 wurden die σ-Werte für verschiedene Adsorptivs zusammengestellt. Abgesehen vom Stickstoff weichen die von den einzelnen Verfassern nach unterschiedlichen Methoden gemessenen Werte erheblich voneinander und von den berechneten ab (ca. 25 bis zu 75%).

Die Unsicherheiten der elektronenmikroskopischen Präparation und Auswertung verschieben die Ergebnisse nur z. T. in dieser Richtung und sind überdies von geringerem Einfluß.

Zwei Drittel aller Rauheitsfaktoren f gelangen dann in den allgemein als physikalisch sinnvoll betrachteten Bereich (13, 22, 24) zwischen 1 und 1,4, wenn der zur Auswertung benutzte Flächenbedarf einer adsorbierten n-Butanmolekel bei 0°C von 39 Å² um den Faktor 1,2 auf 46,8 Å² erhöht wird.

Dabei ist bemerkenswert, daß R. T. Davis jun., T. W. De Witt und P. H. Emmett (24) durch Vergleich mit Stickstoffmessungen (an geometrisch definierten Oberflächen einen σ-Wert von 46,9 Å² fanden. Dieser Wert ergab die beste Übereinstimmung bei der Untersuchung zahlreicher, sehr unterschiedlicher Adsorbentien (Silberfolien, Glaskugeln, Wolframpulver, Aluminium-Oxyd, Silikagel u. a.). Abhängigkeit des Oberflächenbedarfs der Adsorptivmolekeln von der Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens ist wiederholt vermutet worden.

Dafür sind sicher energetische Inhomogenitäten auf der Oberfläche verantwortlich, die eventuell als Hindernisse die Umlagerung der adsorbierten Molekeln zu dichtester Packung beeinträchtigen (vgl. S. 20) (11, 22, 24). Solche aktiven Zentren, die entweder physikalische Ursachen haben oder durch die chemische Zusammensetzung bedingt sein können, sind nach dem heutigen Stand der Katalyseforschung als sehr wahrscheinlich anzusehen. Daher neigen wir auf Grund unserer Befunde zu folgenden Vorstellungen:

Vermutlich wird es kaum möglich sein, einen allgemein gültigen, festen σ-Wert zu finden. Es ist sogar fraglich, ob man selbst für eine bestimmte Pulversorte völlig homogene oder reproduzierbar inhomogene Oberflächenverhältnisse schaffen kann, so daß ein einheitlicher Wert für den Oberflächenbedarf der adsorbierten Molekeln gültig ist. Jedoch wird für chemisch und physikalisch ähnliche Oberflächen sicher ein mittlerer σ-Wert existieren, der zu Oberflächenmessungen nach BET im Rahmen der allgemein üblichen Genauigkeit verwendbar ist. Einen σ-Wert von etwa 47 Å² für n-Butan bei 0°C kommt nach unseren Beobachtungen unter Berücksichtigung der Ergebnisse anderer Autoren (vgl. Tab. 1) als Mittelwert für eine große Anzahl unterschiedlicher Adsorbentien ein gewisses statistisches Gewicht zu. Vielleicht sind die Oberflächenverhältnisse, die diesen Wert bedingen, von der Natur in irgend einer Weise besonders begünstigt.

Auf einige Einzelheiten in Abb. 4 und ihre Konsequenzen sei noch hingewiesen:

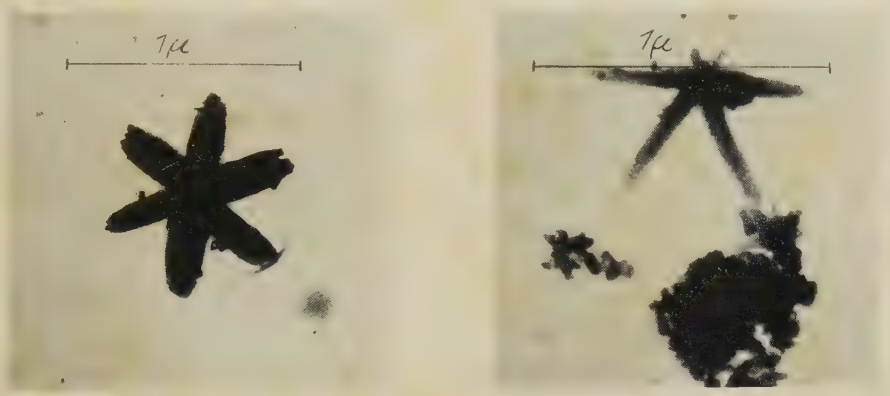
Die Mehrzahl der Metalle ist in einem parallelen Streifen längs der Abszisse mit den Grenzen $f = 1{,}0$

[4]) Franklin, Campbell und Weinman (9) fanden bei Vergleichen mit Stickstoffadsorptionsmessungen Faktoren $f \ll 1$, jedoch ohne eine einleuchtende Deutung zu geben.

und 1,4 anzutreffen. Die Werte der Oxyde besetzen ein Intervall etwa gleicher Breite, das jedoch gegen das Koordinatensystem geneigt ist. Für kleine Werte von O_{BET} (0 bis 16 m²/g), also große Teilchenabmessungen, sind die Quotienten O_{BET}/O_{EM} vorwiegend kleiner als 1. Im mittleren Bereich (um 20 m²/g) liegen die Verhältniswerte der Oxyde im gleichen Streifen, wie die der Metalle, während sie oberhalb von $O_{BET} = 22$ m²/g ausnahmslos größer als 1 sind. Unter den gewählten Bedingungen ließen sich Metallpulver dieser Feinheit ($O_{BET} > 22$ m²/g) kaum herstellen, so daß hier vorwiegend Oxyde gemessen wurden.

Die gröberen Oxyde ($O_{BET} < 16$ m²/g) sind offensichtlich durch die Wirkung der Kavitationskräfte im Ultraschallfeld zerstört worden, so daß sich im Ergebnis kleinere mittlere Teilchenabmessungen ergaben. Insbesondere wachsen die durch den Ultraschalleinfluß hervorgerufenen Abweichungen zwischen BET und EM mit der Teilchengröße (bzw. fallender spezifischer Oberfläche), weil gleichzeitig Zahl und Größe der Angriffsstellen zunehmen. An Metallen ist diese Wirkung, auch nach den elektrononmikroskopischen Feststellungen, normalerweise nicht zu bemerken (Abb. 7).

Das ist zu verstehen, wenn bedacht wird, daß Oxyde im allgemeinen spröde sind, Metalle dagegen elastisch-



a b

Abb. 6. Feinste Oxyde, hergestellt aus Karbonaten (zusammengeballt). – a) $V = 30000:1$. – b) $V = 39000:1$

Die Grenze der Gestalterkennbarkeit [2] liegt für die Oxyde bereits bei etwa 20 m²/g, wenn für die Teilchenform der geometrisch einfache Fall einer achteckigen Projektionsfläche angenommen wird. Die untersuchten Pulver waren nicht so einfach gestaltet und ihre Zusammenballungstendenz in diesem Bereich erheblich, so daß nicht jedes einzelne Teilchen einwandfrei isoliert aufgelöst und ausgemessen werden konnte. Abb. 6 zeigt nadel- bzw. sternförmige und kugelige Zusammenballungen von feinsten Oxyden, die aus Carbonaten hergestellt worden waren.

Dies erklärt, warum die Vergleichswerte der feinsten Teilchen für $O_{BET} > 22$ m²/g erheblich über 1 liegen. Daß sich ein ähnlicher Sachverhalt bei feinsten Metallen an der Grenze der elektronenoptischen Auflösung herausstellt, ist möglich.

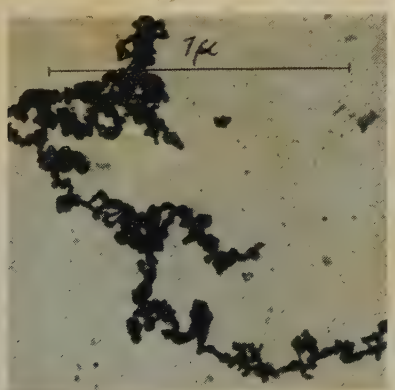


Abb. 7. Eisenpulver, hergestellt aus Eisenformiat, $V = 39000:1$, kettenförmig zusammengelagert

plastische Eigenschaften haben. Deshalb ist bei der Präparation spröden Materials mit Ultraschall Vorsicht geraten.

Aus der Tatsache, daß die Kavitationskräfte im Ultraschallfeld bei groben, spratzigen Pulvern nicht nur die Adhäsion zwischen den Teilchen überwinden, sondern auch diese selbst zerstören ($f < 1$; z. T. $f \ll 1$), ergibt sich folgendes: Offenbar spielen beim Ultraschallangriff die geometrischen Verhältnisse an den Teilchen (z. B. langer Hebelarm und kleiner Querschnitt an Spitzen und Vorsprüngen) vielfach eine größere Rolle als die Bereiche geringer Bindungsenergien. Da diese Überlegung für jegliche Zusammenballungen verursachenden Kräfte gilt, ist es nicht ohne weiteres möglich, aus den zu bestimmten Zerteilungen erforderlichen Dispersionsenergien auf das im Teilchen selbst vorhandene Bindungsspektrum zu schließen.

Die praktische Verwendbarkeit beider Meßmethoden für die von uns untersuchten Präparate, aber auch ihre Grenzen werden an den Tabellen 3 und 4 deutlich.

Für die oxydischen Präparate der Tabelle 3 ergeben sich mit zunehmenden Zersetzungstemperaturen bis 550°C wachsende Rauheitsfaktoren f. Ab 650°C bewirken Größe und Spratzigkeit der Teilchen mechanische Instabilität, so daß der Ultraschall zerstörend wirkt und damit die Grenze dieser Präparationsmethode erreicht ist.

Die zugehörigen Metallpulver ergeben etwa das gleiche Bild, jedoch wirkt sich der Ultraschalleinfluß wegen der elastischen und pla-

Tabelle 3

Spezifische Oberflächen einiger aus Eisenoxalat durch Verglühen unter Luftabschluß gewonnener Oxyde und der daraus hergestellten Metallpulver, gemessen nach dem BET-Vergahren (O_{BET}) und berechnet aus Teilchengrößenmessungen an elektronenmikroskopischen Aufnahmen (O_{EM}).

Zersetzungstemperatur (°C)	Spez. Oberfläche O der Oxyde (m^2/g)			Spezifische Oberfläche O der aus den Oxyden durch Reduktion im H_2-Strom bei 350° C hergestellten Metallpulver (m_2/g)		
	O_{BET}	O_{EM}	O_{BET}/O_{EM}	O_{BET}	O_{EM}	O_{BET}/O_{EM}
350	20,1	17,4	1,2	16,9	13,0	1,3
450	21,8	16,3	1,3	14,7	11,5	1,3
550	11,2	7,1	1,6	—	—	—
650	5,8	6,7	0,9	6,3	4,5	1,4
850	2,7	—	—	5,2	—	—
1050	1,0	6,5	0,2	2,5	3,4	0,7

Tabelle 4

Spezifische Oberfläche von oxydischen und metallischen Eisen-Nickel-Pulvern, gemessen nach dem BET-Verfahren (O_{BET}) und errechnet aus Teilchengrößenmessungen an elektronenmikroskopischen Aufnahmen (O_{EM}).

Gew.% eingewogenes metallisches Ni	Spezifische Oberfläche O[m^2/g] der oxydischen Zwischenprodukte			Spezifische Oberfläche O[m^2/g] der durch Reduktion im H_2-Strom hergest. Pulver								
				Red.-Temp. 300° C			Red.-Temp. 350° C			Red.-Temp. 400° C		
	O_{BET}	O_{EM}	O_{BET}/O_{EM}	O_{BET}	O_{EM}	O_{BET}/O_{EM}	O_{BET}	O_{EM}	O_{BET}/O_{EM}	O_{BET}	O_{EM}	O_{BET}/O_{EM}
0	19,9	19,1	1,0	9,7	10,9	0,9	6,6	5,7	1,2	2,6	2,2	1,2
20	39,4	34,2	1,2	10,7	11,1	1,0	7,8	7,3	1,1	5,2	5,2	1,0
40	47,7	—	—	—	—	—	6,7	4,5	1,5	—	—	—
50	56,1	—	—	15,7	14,8	1,1	6,0	—	—	4,6	—	—
60	72,7	48,4	1,5*)	12,0	—	—	6,0	6,3	1,0	—	—	—
80	54,1	39,1	1,4	5,7	—	—	3,8	—	—	2,9	—	—
100	30,7	16,8	1,8	5,9	5,6	1,1	4,1	3,8	1,1	3,0	2,7	1,1

*) Über den Rahmen des Stichprobenschemas (Abb. 5) hinausgehend.

stischen Eigenschaften der Metalle erst bei gröberen Teilchen geringfügig aus.

Die Rauheitsfaktoren dieser Versuchsreihe liegen allgemein höher als bei der in Tab. 4 wiedergegebenen. Als Ursache dafür könnte der höhere Kohlenstoffgehalt (vgl. Tabelle 2) der unter Luftabschluß zersetzten Präparate angesehen werden. Der meist feinverteilte, elementar vorliegende Kohlenstoff kann die BET-Oberfläche vergrößern, während bei den elektronenmikroskopischen Messungen sehr kleine Teilchen als nicht zum Pulver gehörige Verunreinigungen unberücksichtigt blieben.

Die Oxyde der Tabelle 4 gehören zu den feinsten ($O_{BET} > 22\ m^2/g$) der in dieser Untersuchung gemessenen Pulver.

Bei dem zur Legierung mit 60 Gewichtsprozenten Nickel gehörigen Oxyd und vor allem bei reinem Nickeloxyd sind sicher nicht alle Agglomerate zerteilt und außerdem werden dort die Unsicherheiten an der Grenze der elektronenoptischen Auflösung (vgl. S. 23) bemerkbar. Bei den Metallpulvern zeigte sich gute Übereinstimmung. Rauheitsfaktoren $f < 1$ sind offenbar das Resultat ungünstiger Überlagerung von Streuungen beider Meßwerte.

Schließlich kann festgestellt werden, daß der Gang der Werte (abgesehen von einigen sehr groben Pulvern) von beiden Verfahren gleichsinnig wiedergegeben wird.

Die Meßverfahren beruhen auf völlig verschiedenen Grundlagen und das ermöglicht, systematische Fehler durch gegenseitige Kontrolle innerhalb der genannten Grenzen auszuschalten. Allerdings sind die Ergebnisse des Vergleiches in dieser Hinsicht zunächst nur Hinweise, die durch weitere Kontrollversuche gestützt werden müssen. So sind z. B. noch zahlreiche BET-Messungen mit n-Butan und Stickstoff sowie möglichst auch

Vergleiche nach dem Verfahren von W. D. Harkins und G. Jura (19) an solchen Substanzen erforderlich, ehe der mittlere σ-Wert der Butanmolekel als verbindlich angesehen werden kann.

Außerdem erhält man Anhaltspunkte über die Oberflächenbeschaffenheit der Pulver, und für viele Probleme ist die aus den mikroskopischen Messungen erhältliche Teilchengrößenverteilung besonders wichtig.

Voraussetzung ist allerdings immer, daß das Adsorbens pulverförmig ist und keine „Schwamm-" oder „Skelettstruktur" aufweist. Wegen des erheblichen Zeitaufwandes für beide Methoden kommen solche Vergleiche vorwiegend für Grundlagenuntersuchungen und Eichzwecke speziell auf Gebieten in Frage, wo spezifische Oberfläche und Teilchengröße in gleichem Maße Bedeutung haben.

Die Verfasser sind Herrn Prof. Dr. Ing. habil. F. Eisenkolb für die Anregung der Arbeit und ihre großzügige Förderung zu besonderem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung

Die Messung der spezifischen Oberfläche nach dem BET-Verfahren, sowie die Möglichkeit, eine mittlere Teilchengröße aus elektronenmikroskopischen Pulveraufnahmen zu erhalten, wurde kritisch betrachtet.

Als Hauptschwierigkeit der Oberflächenmessung ist die Unsicherheit des Flächenbedarfes einer Adsorptivmolekel auf der Adsorbensoberfläche herauszustellen.

Die elektronenmikroskopische Untersuchung wurde durch die starke Neigung der Pulver, Agglomerate zu bilden, erschwert. Erst die Präparation geeigneter Suspensionen mit Ultraschall ergab auswertbare Verteilungen. Zugleich wurden die Grenzen dieser Präparationstechnik deutlich.

Etwa 70 stichprobenartige Vergleichsmessungen wurden ausgeführt und statistisch betrachtet. Die Übereinstimmung ist dann befriedigend, wenn der Flächenbedarf einer bei 0°C adsorbierten n-Butanmolekel zu etwa 47 Å^2 angenommen wird, was in Einklang mit früheren Beobachtungen steht. Es wird geschlossen, daß der Flächenbedarf einer Adsorptivmolekel stark von der Oberflächenbeschaffenheit des Adsorbens abhängt, der genannte Wert jedoch für die Adsorption von Butan an einer großen Zahl unterschiedlicher Substanzen ein gewisses statistisches Gewicht hat. Diese Feststellung ist allerdings noch anderweit zu stützen.

Im Bereich zwischen elektronenoptischer Auflösungsgrenze (hier 15 mμ) und dem Beginn der zerstörenden Wirkung des Ultraschallfeldes (hier bei Oxyden etwa 60 mμ) können beide Verfahren für Oberflächen- oder Teilchengrößenmessungen angewendet werden. Der gleichzeitige Einsatz erlaubt gegenseitige Kontrolle auf systematische und zufällige Fehler sowie gewisse Aussagen über die Oberflächenbeschaffenheit der Proben.

Schrifttum

1) Kieffer, R. und W. Hotop, Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe. 2. Auflage, S. 42, Zahlentafel 11 (Berlin–Göttingen Heidelberg 1948).
2) Skaupy, F., Metallkeramik. 4. Auflage, S. 84 (Weinheim/Bergstr 1950).
3) Ogawa, K., G. Matsumura und D. Okubo, Mh. Chemie **85**, 1281–1286 (1954).
4) Brunauer, S., P. H. Emmett und E. Teller, J. Amer. chem. Soc. **60**, 309–319 (1938).
5) Funk, H. und F. Rämmele, Chem. Techn. **6**, 213–221 (1954).
6) Barnell, J. C. und W. M. Barss u. a., Canad. J. Res. Sect. A, **26**, 236–242 (1948).
7) Anderson, R. B. und P. H. Emmett, J. appl. Physics **19**, 367–373 (1948).
8) Bernard, R. und F. Davoine, Optik **10**, 150 bis 155 (1953).
9) Franklin, A. D., R. Campbell und J. Weinman, J. appl. Physics **24**, 1040–1045 (1953).
10) Brunauer, S., L. S. Deming, W. E. Deming und E. Teller, J. Amer chem. Soc. **62**, 1723 1732 (1940).
11) Unger, S., Wiss. Z. Univ. Rostock **2**, Reihe Mathem. u. Naturwiss., 81–91 (1952/53).
12) Rienäcker, G. und S. Unger, Z. anorg. allg. Chem. **274**, 47–71 (1953).
13) Moll, W. L. H., Kolloid-Z. **138**, 114–122 (1954).
14) Joy, A. S., Vacuum **3**, 254–278 (1953).
15) Keii, T., J. chem. Phys. **22**, 1617–1618 (1954).
16) Ries, H. E. jr., R. A. van Nordstrand und J. W. Teter, Ind. Engng. Chem. **37**, 311–317 (1945).
17) Ries, H. E. jr., R. A. van Nordstrand, M. F. L. Johnson und H. O. Bauermeister, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1242–1245 (1945).
18) Emmett, P. H. und S. Brunauer, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1553–1564 (1937).
19) Harkins, W. D. und G. Jura, J. Amer. chem. Soc. **66**, 1356–1373 (1944).
20) Rhodin, T. N. jr., J. Amer. chem. Soc. **72**, 4343–4348 (1950).
21) Royen, P., A. Orth und K. Ruths, Z. anorg. allg. Chem. **281**, 1–17 (1955).
22) Haul, R. A. W., Angew. Chem. **68**, 238–243 (1956).
23) Wooten, L. A. und C. Brown, J. Amer. chem. Soc. **65**, 113–118 (1943).
24) Davis, R. T. jr., T. W. De Witt und P. H. Emmett, J. physic. Colloid Chem. **51**, 1232–1248 (1947).
25) Russell, A. S. und C. N. Cochran, Ind. Engng. Chem. **42**, 1332–1335 (1950).
26) Borries, B. v. und A. Kausche, Kolloid-Z. **90**, 132–141 (1940).
27a) Biltz, W., Z. anorg. allg. Chem. **121**, 257–265 (1922).
27b) Simon, A., Z. anorg. allg. Chem. **185**, 300–304 (1930).
27c) Menzel, H. und S. Sliwinski, Z. anorg. allg. Chem. **249**, 357–385 (1942).
28) Schuster, M. C. und E. F. Fullam, Ind. Engng. Chem. **38**, 653–657 (1946).
29) Hüttig, G. F., Proc. Internat. Symp. on the Reactivity of Solids, 997–998 (Göteborg 1952).
30) Ardenne, M. v., Kolloid-Z. **93**, 158–163 (1940).
31) Wyler, A. E., Dissertation Bern 1949, nach König, H., Ergebn. exakt. Naturwiss. **27**, 188–247 (1953).
32) Kehler, H., A. Koch und K. Tesser, Z. wiss. Mikroskop. mikroskop. Techn. **62**, 521–524 (1956).
33) Schulze, D., Exper. Techn. Phys. **4**, 204–215 (1956).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Komenský Universität Bratislava (Tschechoslowakei)

Über eine neue Erklärung der elektrokinetischen Erscheinungen I.

Von L. Milička

Mit 7 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 12. März 1957)

Einleitung

Die klassische Erklärung der elektrokinetischen Erscheinungen von Helmholtz-Smoluchovski, trotzdem sie im Grunde erst in der Zeit der ersten Erkenntnisse der modernen Elektrochemie und physikalischen Chemie entwickelt wurde, scheint so vollkommen zu sein, daß sie bisher – trotz des bekannten Skeptizismus von Smoluchovski (1) und trotz der bedeutsamen Versuche von J. W. MacBain und M. E. Laing (2) – durch eine bessere Theorie nicht ersetzt werden konnte.

Wenn wir aber die weitere Entwicklung der theoretischen Ansichten über die elektrokinetischen Erscheinungen und über das Problem der Natur der elektrischen Ladung der Kolloidteilchen und Kapillarsysteme kritisch betrachten, können wir uns leider nicht der Feststellung verschließen, daß die bisherigen theoretischen Ansichten in vieler Beziehung so ernste Unzulänglichkeiten aufweisen, daß sie in einer ganzen Reihe von Fällen die Weiterentwicklung der Kolloidchemie und der Grenzflächenchemie bremsen können. Es ist dies vor allem die bis heute nicht geklärte Frage der wahren Natur der elektrischen Ladung kolloider Systeme in Flüssigkeiten. Ohne die definitive Lösung dieser Frage ist es nicht möglich, im Rahmen der Kolloidchemie eine Reihe der wichtigsten Grenzflächenprobleme, wie z. B. die der Adsorption, heterogenen Katalyse, der Aggregatzustandsveränderungen der Kolloide usw., erfolgreich zu untersuchen und zu lösen.

In der folgenden gekürzten Abhandlung wird nun ein neuer Versuch unternommen, die wichtigsten elektrokinetischen Erscheinungen – Elektrophorese, Elektroosmose und Strömungspotential in wässerigen Elektrolyten – und weiter das Problem der elektrischen Ladung der Kolloidteilchen an Hand einer neuen theoretischen und experimentellen Auffassung zu erklären.

Die Grundideen der neuen Erklärung

A. Die Elektrophorese

a) Bringt man in einem Elektrolyten, in dem wenigstens eine bestimmte Anzahl freier Ionen vorhanden ist, eine Phase beliebiger Größe, elektrischer Leitfähigkeit und beliebigen Aggregatzustandes, so wird an ihrer Grenzfläche eine einfache (Helmholtzsche) elektrische Doppelschicht gebildet. Der durch diese Doppelschicht verursachte Potentialsprung kann in wässerigen Lösungen sowohl bei Metallen als auch bei Nichtmetallen als elektrolytisches Potential bezeichnet werden[1]).

b) Bringt man in einem von Gleichstrom oder Wechselstrom durchflossenen Elektrolyten eine beliebige Phase, so wird diese immer zum Zwischenleiter oder zur Zwischenelektrode, d. h. ein Teil des Gesamtstromes strömt durch sie. Auch die nichtmetallischen Phasen, die im trockenen Zustand gute Isolatoren sind, wie z. B. Quarz, Glas, Schwefel u. a., besitzen in Lösungen genügende Oberflächenleitfähigkeit (3).

Im Gleichstromkreis wird die Zwischenelektrode – den Untersuchungen von A. Brochet und C. L. Barillet (4) folgend – zur „bipolaren" Zwischenelektrode, d. h. es bildet sich an ihr entsprechend den elektrischen Induktionsgesetzen ursprünglich eine gleiche Menge negativer und positiver Ladung. Dieser Umstand bewirkt die drei folgenden wichtigsten elektrochemischen, bzw. elektrostatischen Erscheinungen:

I. An der bipolaren Zwischenelektrode erfolgt (bei genügend hohen, an die äußeren Elektroden angelegten Spannungen) gleichzeitig eine Kationenabscheidung (an der der äußeren Anode zugewendeten Seite der Zwischenelektrode) und eine Anionenabscheidung (an der der äußeren Kathode zugewendeten Seite der Zwischenelektrode). Die Ionenabscheidung an den bipolaren Zwischenelektroden richtet sich nach den Faradayschen Gesetzen; sie wurde in den oben zitierten Arbeiten von Brochet und Barillet und weiter auch in unseren Arbeiten näher untersucht (5).

[1]) Die Existenz des elektrolytischen Potentials auch bei nichtmetallischen Teilchen kann mittels der in einer weiteren Abhandlung beschriebenen Kontaktmethode bewiesen werden.

II. Infolge der gleichzeitigen Induktion positiver und negativer Ladung an der bipolaren Zwischenelektrode und infolge der gleichzeitigen Kationen- und Anionenabscheidung wird die ursprüngliche Struktur der elektrischen Doppelschicht an beiden Seiten der Zwischenelektrode oft ungleichmäßig geändert, d. h. die Zwischenelektrode wird ungleichmäßig polarisiert, wie man durch potentiometrische Messung sowohl an den metallischen, als auch an den nichtmetallischen Zwischenelektroden beweisen kann. Die Polarisation[2]) an der Zwischenelektrode ist von dem die Zwischenelektrode durchfließenden Strom, von der Zusammensetzung der Zwischenelektrode und besonders von der qualitativen und quantitativen Zusammensetzung des Elektrolyten (Konzentration, Ionenwertigkeit, oberflächenaktive Stoffe u. a.) abhängig.

III. Die Bewegungen der Zwischenelektroden. a) Ist die Zwischenelektrode flüssig, so entstehen infolge der durch ungleichmäßige Polarisation verursachten Verschiedenheit der Oberflächenspannung an ihrer Oberfläche Strömungen, und zwar in Richtung von der niedrigen zu der höheren Oberflächenspannung. Es kommt zu einer Bewegung der flüssigen Zwischenelektrode in entgegengesetzter Richtung der Oberflächenströmung, d. h. also in Richtung der weniger polarisierten Seite der Zwischenelektrode, was auch potentiometrisch bewiesen werden kann (6). Die Bewegung der flüssigen Zwischenelektrode nimmt mit steigender Konzentration (Leitfähigkeit) des Elektrolyten die Geschwindigkeit der an – im Gegensatz zu den im weiteren beschriebenen Bewegungen der festen Zwischenelektroden. Die Bewegungen der flüssigen Zwischenelektroden wurden von den zahlreichen Forschern ausführlich untersucht (z. B. 7).

b) Ist die Zwischenelektrode fest, so bewegt sie sich, wie A. Coehn und O. Schaffmeister gezeigt haben (8), in genügend verdünnten Elektrolyten in Richtung ihres elektrokinetischen Potentials.

Auf Grund unserer systematischen Untersuchungen der Polarisation der beweglichen kompakten Zwischenelektroden stellten wir fest, daß die Zwischenelektrode sich ausschließlich nur im Falle der ungleichmäßigen Polarisation in Bewegung setzt, und zwar ausnahmslos in Richtung ihrer weniger polarisierten Seite. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung ist dem Unterschied der Polarisationen der beiden Seiten der Zwischenelektrode proportional. Schaltet man dagegen in einen von Gleichstrom durchflossenen Elektrolyten eine unbewegliche poröse Zwischenelektrode (Kapillarmembran), so setzt sich die Flüssigkeit in entgegengesetzter Richtung als die Zwischenelektrode in Bewegung.

Die Bewegungen der festen Zwischenelektrode können auf Grund des Coulombschen Gesetzes wie folgt erklärt werden:

Die Geschwindigkeit und Richtung der Bewegung der festen Zwischenelektrode wird durch die Resultante zweier in entgegengesetzter Richtung wirkender Kräfte F_1 und F_2 bestimmt (Abb. 1), die im Falle der ungleichmäßigen Polarisation ebenfalls ungleichmäßig sein müssen:

$$F = F_1 - F_2 . \qquad [1]$$

Für F_1 und F_2 gilt:

$$F_1 = Q_1 \cdot H$$
$$F_2 = Q_2 \cdot H , \qquad [2]$$

wo Q_1 und Q_2 die induzierten Ladungen an beiden Seiten der Zwischenelektrode sind und H die Feldstärke bedeutet.

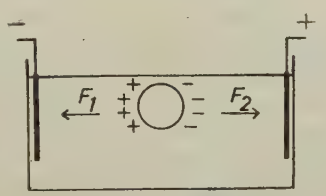


Abb. 1. Das Anziehen der kugelförmigen Zwischenelektrode zu den äußeren Elektroden im Gleichstromkreis

Infolge der ungleichmäßigen Polarisation der kathodischen und anodischen Seite der Zwischenelektrode gilt weiter:

$$F_1 = (V - \varphi_a) \cdot C \cdot H$$
$$F_2 = (V - \varphi_k) \cdot C \cdot H , \qquad [3]$$

wo V die durch Influenz gebildete Potentialdifferenz der betreffenden Seite der Zwischenelektrode gegenüber der dieser zugewendeten äußeren Elektrode, φ_a und φ_k die Polari-

[2]) Definition der Begriffe:
Im weiteren soll unter dem Begriff „elektrolytisches Potential" (π°) immer der potentiometrisch gemessene Potentialsprung an der Grenzfläche der betreffenden Phase im Elektrolyten gegen die bezeichnete Standardelektrode im Ruhezustand verstanden werden. Unter dem Begriff „Polarisationspotential" (π_k, bzw. π_a) versteht man das potentiometrisch gemessene Potential der arbeitenden (stromdurchflossenen) Elektrode. „Polarisation" (φ_k bzw. φ_a) bedeutet den Unterschied zwischen dem elektrolytischen Potential und dem Polarisationspotential der betreffenden Phase in demselben Elektrolyten ($\varphi_k = \pi^\circ - \pi_k$, $\varphi_a = \pi^\circ - \pi_a$).

sationen der anodisch und kathodisch polarisierten Seite der Zwischenelektrode (in absoluten Werten) und C ihre Kapazität bedeutet.

Setzt man nun in Formel [1] ein, so gilt für die Resultante F:

$$F = H\,(\varphi_k - \varphi_a)\cdot C\,. \qquad [4]$$

Bezeichnet man den Unterschied der absoluten Werte der Polarisationen φ_k und φ_a als Koeffizient ζ:

$$F = H\cdot\zeta\cdot C\,. \qquad [5]$$

Setzt man die Resultante F z. B. in die Formel von Stokes ein, so erhält man für die Geschwindigkeit der kugelförmigen Teilchen v:

$$v = \frac{H\,\zeta\,C}{6\,\pi\,r\,\eta};$$

setzt man für C den Ausdruck $D\cdot r$, so gilt entsprechend:

$$v = \frac{H\cdot\zeta\cdot D}{6\,\pi\,\eta}\,. \qquad [6]$$

Diese Formel ist mit der von Debye und Hückel für Elektrophorese (9) völlig identisch, nur mit dem Unterschied, daß in unserer Formel der Koeffizient ζ den Unterschied der Polarisationen im Sinne der Gleichung [5] bedeutet und somit das scheinbare elektrostatische Potential darstellt, das erst im Gleichstromkreis durch Influenz und ungleichmäßige Polarisation gebildet wird. Dagegen bedeutet ζ in der Formel von Debye-Hückel das elektrokinetische Potential, d. h. den Potentialsprung in der elektrischen Doppelschicht. Bei unseren experimentellen Untersuchungen stellten wir mit aller Sicherheit fest, daß der Koeffizient ζ zahlenmäßig unter denselben Bedingungen genau dem elektrokinetischen Potential gleich ist.

Die Messung der Polarisation an der Zwischenelektrode

Das Prinzip der Messung der Polarisation an den stromdurchflossenen Zwischenelektroden wird aus den schematischen Abbildungen 2 bis 4 verständlich:

a) Bei gutleitenden (metallischen) Zwischenelektroden: Die mit der betreffenden Lösung gefüllte Mündung der Lugginschen Kapillare wurde dicht an die Zwischenelektrode genähert und vor allem im stromlosen Zustand das elektrolytische Potential der Zwischenelektrode gemessen. Nach Einschaltung des Gleichstromes wurde jetzt zuerst z. B. das kathodische Polarisationspotential der betreffenden Seite der Zwischenelektrode und nach Umpolen des Stromes an den äußeren Elektroden dann auch das anodische Polarisationspotential der der äußeren Kathode zugewendeten Seite der Zwischenelektrode festgestellt (Abb. 2).

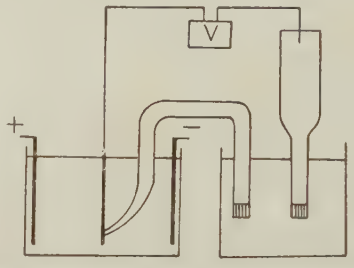


Abb. 2. Die Messung der Polarisationspotentiale an der metallischen Zwischenelektrode

b) Bei nichtmetallischen, schlecht leitenden Elektroden: der pulverförmige Stoff (z. B. Quarz, Glas, Metalloxyde u. a.) wurde mit dem betreffenden Elektrolyten angefeuchtet und in ein Glasröhrchen, das die Form eines umgekehrten T hatte, eingepreßt (Abb. 3). In den oberen eingeschliffenen Schenkel wurde die Mündung der Kalomelelektrode (A) hineingeschoben, dann wurde dem unteren kathodisch bzw. anodisch polarisierten Schenkel die mit dem betreffenden Elektrolyten gefüllte Mündung der Lugginschen Kapillare genähert, die mit der anderen gleichen Kalomelelektrode (B) verbunden war.

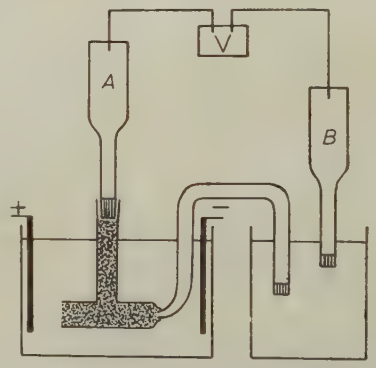


Abb. 3. Die Messung der Polarisation an der pulverförmigen nichtmetallischen Zwischenelektrode (A und B sind die gleichen Kalomelelektroden)

Im stromlosen Zustand ist die elektromotorische Kraft zwischen den beiden Kalomelelektroden gleich Null. Beim Einschalten des Gleichstromes entsteht zwischen den Kalomelelektroden eine elektromotorische Kraft, die in diesem Falle die kathodische, bzw. nach Umpolung die anodische Polarisation (φ_k, φ_a) der gemessenen pulverförmigen Phase im betreffenden Elektrolyten darstellt.

c) Mittels einer speziellen zweischenkeligen Sonde (Abb. 4) kann besonders leicht und gut reproduzierbar der Unterschied der Polarisationen ζ nach der Formel [5] direkt festgestellt werden.

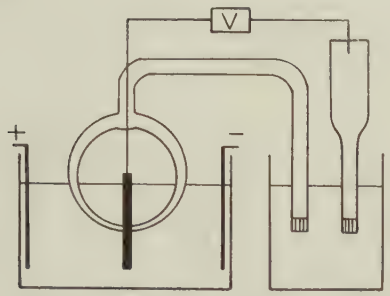


Abb. 4. Die potentiometrische Messung des ζ-Koeffizienten mittels einer zweischenkeligen Sonde

Zur potentiometrischen Messung eignet sich ausschließlich das Elektronenröhrenvoltmeter mit einer Empfindlichkeit von mindestens 1 mV.

Mittels der angeführten Methoden kann also leicht das sog. elektrokinetische Potential als Polarisationsunterschied an der stromdurchflossenen Zwischenelektrode potentiometrisch untersucht werden, wie auch seine Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Elektrolyten und der Zwischenelektrode. Man kann ferner dabei den potentiometrisch gemessenen ζ-Koeffizienten mit dem aus elektrophoretischen bzw. anderen elektrokinetischen Messungen berechneten ζ-Potential bei gleichen oder möglichst gleichen Bedingungen vergleichen.

Die Tab. 1 gibt eine Gegenüberstellung des elektrokinetischen Potentials, das aus der elektrophoretischen Bewegung der Kolloidteilchen, bzw. aus der elektroosmotischen Strömung bei den metallischen und nichtmetallischen Stoffen berechnet wurde, und des Koeffizienten ζ, der als Polarisationsunterschied an den makroskopischen Zwischenelektroden unter möglichst gleichen Bedingungen festgestellt wurde.

Die Abhängigkeit der elektrophoretischen Bewegung von der Leitfähigkeit des Elektrolyten

Mit steigender Konzentration (Leitfähigkeit) des Elektrolyten, nimmt bekanntlich die Geschwindigkeit der elektrophoretischen Bewegung ab. Die Abhängigkeit der elektrophoretischen Geschwindigkeit von der Konzentration des Elektrolyten zeigt oft Unregelmäßigkeiten (Maxima, Minima an den ζ–c-Kurven, ferner die Veränderungen des Vorzeichens des ζ-Potentials). Nach unseren experimentellen Untersuchungen läßt sich diese Erscheinung folgenderweise vereinfacht erklären:

Die Zwischenelektrode, der im Gleichstromkreis gleichzeitig die negative und positive Polarisation aufgezwungen wurde, wird im Elektrolyten gleichzeitig zur zusammengesetzten Elektrode, bzw. zum kurzgeschlossenen Element, dessen Strom die Potentialdifferenz zwischen den beiden Seiten der Zwischenelektrode auszugleichen bestrebt ist. Bezeichnet man das Polarisationspotential der kathodisch und anodisch polarisierten Seite der Zwischenelektrode mit π_a (Anode des kurzgeschlossenen galvanischen Elements)

Tabelle 1

Die Gegenüberstellung der aus Polarisationsmessungen berechneten Werte des ζ-Koeffizienten und der aus elektrophoretischen bzw. aus elektroosmotischen Bewegungen berechneten Werte des ζ-Potentials der metallischen und nichtmetallischen Stoffe in reinem Wasser. (Die potentiometrischen Angaben werden auf die gesättigte Kalomelelektrode bei 20 °C bezogen.)

Stoff	π° mV	π_k mV	φ_k mV	π_a mV	φ_a mV	$\varphi_k - \varphi_a$ mV	ζ mV	Methode
Pt	+ 310	+ 228	82	+ 423	113	— 31	— 34	Elektrophorese
Au	+ 194	+ 98	96	+ 325	131	— 35	— 47	„
Ag	+ 120	— 20	100	+ 249	129	— 29	— 21	„
Pb	— 570	— 914	344	— 249	321	+ 23	+ 32	„
Zn	— 740	— 1128	388	— 380	360	+ 28	+ 39	„
Quarz	—	—	240	—	280	— 40	— 40	Elektroosmose
Filtr.-Papier	—	—	111	—	132	— 21	— 22	„
Glas/Corning/	—	—	166	—	193	— 27	— 40	„
Fe_2O_3	—	—	243	—	211	+ 32	+ 40	„

π° = das elektrolytische Potential
π_k = das Polarisationspotential der kathodisch polarisierten Seite der Zwischenelektrode
π_a = das Polarisationspotential der anodisch polarisierten Seite der Zwischenelektrode
φ_k = die kathodische Polarisation der Zwischenelektrode
φ_a = die anodische Polarisation der Zwischenelektrode
ζ = das mittels bezeichneter klassischer Methode festgestellte elektrokinetische Potential

bzw. π_k (Kathode des kurzgeschlossenen galvanischen Elements), dann gilt für die Spannung des kurzgeschlossenen Elements:

$$E = \pi_k - \pi_a \,. \qquad [7]$$

Der Strom dieses Elements ist aber bestrebt, die Polarisationspotentiale π_k und π_a entsprechend der folgenden vereinfachten Formel zu vermindern:

$$\begin{aligned} \pi_k &= \pi^\circ_k - P_k \cdot i \\ \pi_a &= \pi^\circ_a + P_a \cdot i \,, \end{aligned} \qquad [8]$$

wobei π°_k und π°_a die Polarisationspotentiale vor dem Kurzschluß des Elements, i die Stromdichte des galvanischen Stromes und P_k bzw. P_a die kathodische bzw. die anodische spezifische Polarisationsveränderung (d. h. die Veränderung des Polarisationspotentials pro Einheit der Stromdichte des galvanischen Stromes $\left(\frac{\Delta\pi k}{i}\right.$ bzw. $\left.\frac{\Delta\pi a}{i}\right)$ bedeuten.

Für die Spannung E der kurzgeschlossenen kathodisch und anodisch polarisierten Zwischenelektrode folgt weiter:

$$\begin{aligned} E &= \pi^\circ_k - \pi^\circ_a - i\,(P_k + P_a) \\ E &= EMK - i\,(P_k + P_a) \,, \end{aligned} \qquad [9]$$

wobei EMK die elektromotorische Kraft des Elements an der Zwischenelektrode vor dem Kurzschluß bedeutet.

Mit steigender Konzentration des Elektrolyten steigt einerseits der die Zwischenelektrode durchfließende elektrolytische Strom; dabei werden oft (je nach der Zusammensetzung der Zwischenelektrode und des Elektrolyten) die Polarisationen φ_k und φ_a geändert bzw. es kommt auch zu einer Veränderung des gegenseitigen Verhältnisses der kathodischen und anodischen Polarisation. (Bei Steigerung des elektrolytischen Stromes nehmen allgemein die Polarisationen φ_k und φ_a zu, und bei einem bestimmten, genügend hohen Strom nähert sich ihr Wert dem Maximum.) Mit steigender Leitfähigkeit des Elektrolyten steigt andererseits aber der galvanische Strom, der laut der Formel [8] die Verminderung der kathodischen und anodischen Polarisationspotentiale und also auch der Polarisationen φ_k und φ_a bewirkt. Die entgegengesetzte Wirkung des elektrolytischen und des galvanischen Stromes ist demnach die Ursache für die bekannten Anomalien (Maxima, Minima, Veränderungen des Vorzeichens) an den ζ–c-Kurven bei der Elektrophorese. In genügend leitenden Elektrolyten (z. B. bei starken Elektrolyten, deren Konzentration allgemein höher als 10^{-2} normal ist) gleichen sich die Polarisationen an der Zwischenelektrode aus, und die elektrophoretische Bewegung hört im Sinne der Formel [6] auf.

Alle Veränderungen der Polarisation an der Zwischenelektrode, die durch die steigende Konzentration des Elektrolyten verursacht werden, lassen sich potentiometrisch verfolgen. Es zeigt sich, daß das Aufhören

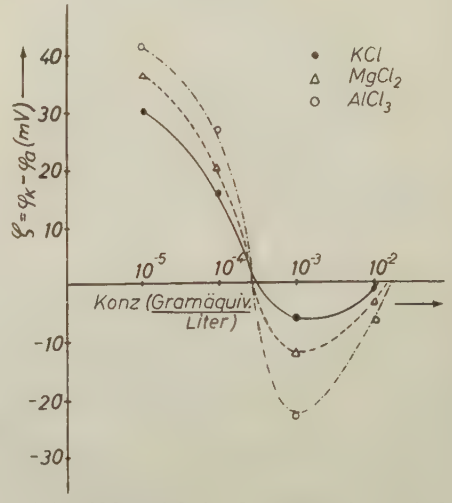


Abb. 5. Die Abhängigkeit des potentiometrisch gemessenen ζ-Koeffizienten der kompakten Platinzwischenelektrode von der Konzentration der wässerigen Lösungen KCl, $MgCl_2$, $AlCl_3$. (Die potentiometrischen Angaben werden auf die gesättigte Kalomelelektrode bei 20°C bezogen)

der elektrophoretischen Bewegung der Kolloidteilchen in genügend konzentrierten Elektrolyten immer mit der Ausgleichung der Polarisationen beiderseits der Zwischenelektrode verknüpft ist, wie auch die in Abb. 5 enthaltende Darstellung der Abhängigkeit des ζ-Koeffizienten der kompakten Platinzwischenelektrode von der Konzentration der wässerigen Lösungen KCl, $MgCl_2$ und $AlCl_3$ zeigt.

Der fast vollkommene Ausgleich der Elektropotentiale von zusammengesetzten Elektroden in 10^{-2} bis 10^{-1} normalen starken Elektrolyten ist unter bestimmten Bedingungen (z. B. in lufthaltigen wässerigen Lösungen, in denen außer Sauerstoff kein anderer Depolarisator vorhanden ist) für alle beliebigen zusammengesetzten kurzgeschlossenen Elektroden typisch und leicht elektrochemisch erklärbar. Verbindet man kurz z. B. Zink und Platin in wässerigen Lösungen von KCl mit steigender Konzentration, so findet der Potentialausgleich der beiden arbeitenden Elektroden in demselben Konzentrationsbereich statt, in dem auch das Verschwinden der elektrokinetischen Erscheinungen auftritt (Abb. 6).

Das größte Problem der Elektrokinetik, die Abhängigkeit der elektrokinetischen Erscheinungen von der Konzentration des Elektrolyten, die bisher auf Grund der Veränderungen der Struktur der elektrischen Doppelschicht erklärt wurde (10), zeigt sich in Wirklichkeit als ein einfacher Polarisationsprozeß der gleichzeitig kathodisch und anodisch polarisierten Zwischenelektrode an.

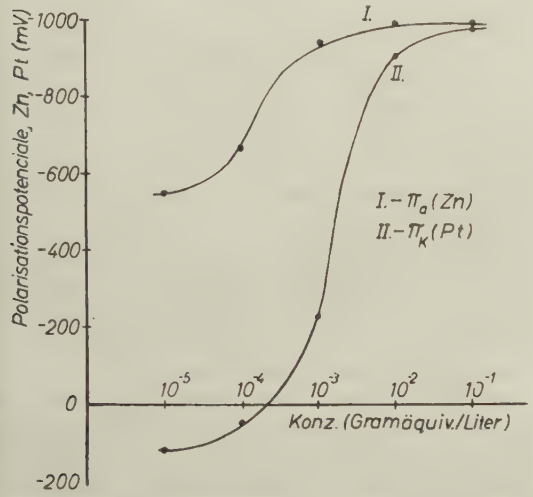


Abb. 6. Die Abhängigkeit der Polarisationspotentiale der zusammengesetzten Pt–Zn-(kurzgeschlossenen) Elektrode (Flächenverhältnis 1:1) von der Konzentration der wässerigen Lösung KCl
(Die potentiometrischen Angaben werden auf die gesättigte Kalomelelektrode bei 20°C bezogen)

B. Die Elektroosmose

Bei der Elektroosmose bewegt sich die Flüssigkeit im Sinne des Prinzips der Aktion und Reaktion in entgegengesetzter Richtung wie die bewegliche Zwischenelektrode, wie auch durch potentiometrische Messung der Polarisationspotentiale an der Zwischenelektrode bestätigt werden kann.

Auch für die elektroosmotische Strömungsgeschwindigkeit v kann die Gültigkeit der klassischen Formel von Helmholtz-Smoluchowski bestätigt werden:

$$v = \frac{\zeta D H q}{4 \pi \eta} . \qquad [10]$$

Auch in letzterer Formel muß man – den oben angeführten neuen Erklärungen entsprechend – an Stelle des elektrokinetischen Potentials den zahlenmäßig gleichen Koeffizienten ζ laut der Formel [5] einsetzen. Diese einzige Veränderung in der klassischen Formel von Helmholtz-Smoluchowski ermöglicht ihre Gültigkeit auch in den Fällen, die nach bisheriger Auffassung schwer verständlich waren:

a) Die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von dem bei Elektroosmose benutzten Strom (11): mit dem steigenden Strom steigen in bestimmten Fällen auch die Polarisationen φ_k und φ_a an der Zwischenelektrode, was auch die Steigerung des ζ-Koeffizienten bewirkt.

b) Die Abhängigkeit des elektrokinetischen Potentials von der Porosität der Membran (12): mit steigender Porosität der schlechtleitenden Membran nimmt auch der diese Membran durchfließende Oberflächenstrom ab, was in bestimmten Fällen eine Abnahme des Koeffizienten ζ bewirkt,

Die eigentlichen hydrodynamischen Ursachen der elektroosmotischen Strömung werden in einer demnächst erscheinenden Arbeit ausführlicher diskutiert.

C. Das Strömungspotential

Wird der Elektrolyt durch eine Kapillare oder durch ein Kapillarsystem durchgepreßt, so wird diese ungleichmäßig polarisiert. Unseren experimentellen Untersuchungen folgend, wird allgemein die Einströmungsseite der Kapillare mehr polarisiert als die Ausflußseite. Man kann mit aller Sicherheit potentiometrisch beweisen, daß das sog. Strömungspotential nichts anderes ist als der Unterschied der Polarisationspotentiale der ungleichmäßig polarisierten Stellen der Kapillare bzw. des Kapillarsystems im strömenden Elektrolyten:

$$E_s = \pi_1 - \pi_2 , \qquad [11]$$

wobei π_1 und π_2 die Polarisationspotentiale der Einströmungs- bzw. der Ausflußseite bedeuten.

In Abb. 7 ist schematisch die Versuchsapparatur für die potentiometrische Untersuchung der Strömungspolarisation und der

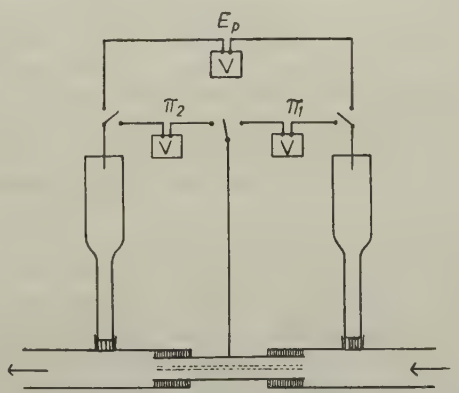


Abb. 7. Die Messung der Strömungspolarisation und des Strömungspotentials an der Zinkkapillare in reinem Wasser

Strömungspotentiale an den metallischen Kapillaren wiedergegeben: man mißt zuerst das Polarisationspotential der Einströmungsseite der Zinkkapillare π_1, sodann das der Ausflußseite π_2 und endlich unter gleichen Bedingungen das klassische Strömungspotential in bisher üblicher Weise: das gemessene Strömungspotential entspricht genau oder doch ziemlich angenähert dem Unterschied der Polarisationspotentiale π_1 und π_2. Zur Messung der Strömungspolarisation verwendeten wir bei unseren Versuchen eine analoge Versuchsanordnung, wie sie bereits in Abb. 3 angegeben wurde.

Die Abhängigkeit der Strömungspolarisation bzw. des Strömungspotentials von der Konzentration des Elektrolyten läßt sich auf denselben Grundlagen wie bei der Elektrophorese erklären.

Die Strömungspolarisation wird in einer demnächst erscheinenden Arbeit als Zerstörung der einfachen Helmholtzschen Doppelschicht der betreffenden Phase in strömenden Elektrolyten erklärt.

Auf Grund der ungleichmäßigen Polarisation der Kapillarmembran in strömenden Elektrolyten bei verschiedenen Strömungsdrucken kann man auch die bisher von einigen Forschern beobachteten Abweichungen von der klassischen Theorie erklären, wie z. B. die anomale Vergrößerung (13) bzw. Verminderung (14) des Strömungspotentials bei höheren Strömungsdrucken.

Die wichtigsten Schlußfolgerungen

1. Die elektrokinetischen Erscheinungen in den wässerigen Lösungen werden durch ungleichmäßige Polarisation der Phasen beliebiger Größe, elektrischer Leitfähigkeit oder Aggregatzustandes entweder im Gleichstromkreis oder in strömenden Elektrolyten verursacht. In genügend leitenden Elektrolyten (z. B. in starken Elektrolyten, deren Konzentration im allgemeinen höher als 10^{-2} normal ist) findet ein Ausgleich der ungleichmäßigen Polarisation statt, und die elektrokinetischen Erscheinungen verschwinden.

2. Die elektrokinetischen Erscheinungen können also ohne Zuhilfenahme der Theorie des elektrokinetischen Potentials erklärt werden: An Stelle des elektrokinetischen Potentials muß man in den klassischen Formeln für Elektrophorese und Elektroosmose den zahlenmäßig gleichen Koeffizienten einsetzen, der den Unterschied der Absolutwerte der kathodischen und anodischen Polarisation der stromdurchflossenen Zwischenelektrode darstellt und der durch potentiometrische Messung festgestellt werden kann.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß die elektrokinetischen Erscheinungen in wäßrigen Elektrolyten in engstem Zusammenhang mit der elektrochemischen Polarisation der Strom- oder Flüssigkeit-durchflossenen Kolloid- und Kapillarsysteme stehen: durch potentiometrische Messung kann man beweisen, daß bei der Elektrophorese sich die feste Phase immer in Richtung ihrer weniger polarisierten Seite zu einer der äußeren Elektrode hin bewegt; bei der Elektroosmose bewegt sich die Flüssigkeit umgekehrt in Richtung der größeren Polarisation der Membran; bei der Messung der Strömungspotentiale stellt man fest, daß die Einströmungsseite der Kapillare anders polarisiert wird als die Ausflußseite. In genügend leitenden Elektrolyten gleichen sich die Polarisationen an den Strom- oder Flüssigkeit-durchflossenen Phasen aus und die betreffenden elektrokinetischen Erscheinungen verschwinden.

Es wurde ein neuer Versuch unternommen, die elektrokinetischen Erscheinungen auf Grund der ungleichmäßigen Polarisation der Strom- oder Flüssigkeitdurchflossenen Kolloid- und Kapillarsysteme zu erklären. Nach der neuen Auffassung bedeutet das elektrokinetische Potential keinen Potentialsprung in der elektrischen Doppelschicht. In den klassischen Formeln muß an die Stelle des elektrokinetischen Potentials der zahlenmäßig gleiche Koeffizient gesetzt werden, der den Unterschied der absoluten Werte der Polarisation der beiden Seiten des Kapillarsystems darstellt. Dieser Unterschied wird erst im Moment des Stromdurchganges gebildet und verschwindet in den genügend leitenden Elektrolyten. Das Auftreten und Verschwinden dieses Polarisationsunterschiedes kann durch zweckmäßige Methoden an makroskopischen Kapillarsystemen, und zwar sowohl bei metallischen wie auch bei nichtmetallischen, potentiometrisch bewiesen werden.

Schrifttum

1) Smoluchovski, M., in: Graetz Handb. Elektrizität u. Magnet. II. S. 394 (Berlin 1921).

2) Laing, M. E., J. Phys. Chem. **28**, 673 (1924); McBain, J. W., J. Phys. Chem. **28**, 706 (1924).

3) McBain, J. W., Ch. R. Paeker, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 3294 (1929); McBain, J. W. und Ch. R. Paeker, J. Phys. Chem. **34**, 1033 (1930).

4) Brochet, A. und C. L. Barillet, Comp. rend. **135**, 854 u. 1049 (1902/2).

5) Milička, L. und M. Miadoková, J. chim. phys. (im Druck).

6) Treindl, L., Diplomarbeit der Komenský Universität (Bratislava 1953).

7) Christiansen, C., Ann. Physik **11**, 1072 (1903); Frumkin, A. und V. Levič, Ž. fiz. chim. **19**, 573 (1945).

8) Coehn, A. und O. Schaffmeister, Z. phys. Chem. **125**, 401 (1927).

9) Debye, P. und E. Hückel, Phys. Z. **25**, 49 u. 204 (1924).

10) Stern, O., Z. Elektrochem. **30**, 508 (1924).

11) Schönfeld, N., Wissensch. Veröffentl. Siemens Konzern **8**, 97 (1929); Köhler, G., Z. phys. Chem. (A) **157**, 113 (1931).

12) Illing, K. und N. Schönfeld, Wissensch. Veröffentl. Siemens Konzern **7**, 294 (1928).

13) Ettisch, G. und A. Zwanzig, Z. phys. Chem. (A) **147**, 151 (1930) u. **160**, 385 (1932).

14) Lachs, H. und J. Biczyk, Phys. Z. **28**, 556 (1927) u. Z. phys. Chem. (A) **148**, 441 (1930); Kruyt, H. R. und P. C. van der Willingen, Kolloid-Z. **45**, 307 (1928).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Sofia (Bulgarien)

Über das Ausfließen der Lösung aus Schaumfilmen

Von A. Scheludko

Mit 6 Abbildungen und 2 Tabellen (Eingegangen am 22. Februar 1957)

Einführung

Die Untersuchung des Ausfließens der Lösung aus Schaumfilmen ermöglicht die Erklärung mancher Fragen, welche mit der Struktur dieser Filme und deren außerordentlich großer Stabilität zusammenhängen.

Die Schaumfilme sind annähernd planparallele Gebilde, welche auf ihrer Peripherie mit einem bedeutend verdickten, konkaven Teil enden, mit dem sie sich an die übrige Lösung oder an die Wände des Gefäßes festhalten. Bekanntlich werden solche Schaumfilme aus Lösungen oberflächenaktiver Substanzen – Stabilisatoren – gebildet, wobei die verschiedenen Schaumbildner Schäume mit sehr verschiedener Stabilität, bzw. mit sehr verschiedener Lebensdauer, bilden. Die konkaven verdickten Filmenden verursachen ein kapillares Saugen, welches, falls keine kompensierenden Kräfte vorhanden sind, zu einer fortschreitenden Verdünnung des Films wegen Ausfließen der Lösung führt.

Die Berechnung der Geschwindigkeit des viskosen Ausfließens der Lösung aus dem Film setzt die Kenntnis seiner Form und der Fließgeschwindigkeit in seinen Oberflächenschichten voraus. Diese Daten könnten aus den Bedingungen:

$$\begin{aligned} P_{nn} + P &= P'_n \\ P_{tt} + P_t &= P'_{tt} \end{aligned} \qquad [1]$$

erhalten werden (1), wo P_{nn} und P_{tt} die normale und die tangentiale Komponente des Tensors der Viskositätsspannungen, P – der kapillare Druck und P_t – die tangentiale Kraft auf 1 cm² der Oberfläche bezogen, ist. Diese in mathematischer Hinsicht schwierige Aufgabe kann bedeutend vereinfacht werden, falls angenommen wird, daß der dünne Filmteil planparallel bei sämtlichen Filmdicken bleibt. Außerdem kann noch gezeigt werden, daß die Geschwindigkeit des Ausfließens der Oberflächenschicht entweder Null oder eine sehr kleine Größe sein muß.

Beim Ausfließen der Oberflächenschicht, die durch Adsorption an der oberflächenaktiven Substanz angereichert ist, wird dieselbe durch die innere an oberflächenaktiver Substanz viel ärmere Lösung ersetzt. Dabei entsteht entlang der Oberfläche ein Gradient der Oberflächenkonzentration, d. h. ein entsprechender zweidimensionaler Druck, welcher gegen die den Ausfluß hervorrufenden äußeren Kräfte gerichtet ist. Es ist klar, daß dieser zweidimensionale Druck die Herabsetzung der Oberflächenspannung durch die oberflächenaktiven Komponenten nicht übersteigen kann. Falls die Wirkung der Außenkräfte schwächer ist als der maximale Wert dieses hemmenden zweidimensionalen Druckes, so wird in der Oberflächenschicht ein stationärer Zustand eintreten, bei welchem die Ausflußgeschwindigkeit dieser Schicht einzig durch den Diffusionszufluß der oberflächenaktiven Substanz zu den an ihr ärmer gewordenen Oberflächengebieten bestimmt wird. Es kann leicht gezeigt werden, daß in den meisten Fällen diese Bedingung eingehalten wird. Der saugende Druck P_o wird durch die Krümmung R der verdickten Enden bestimmt und übersteigt gewöhnlich den Wert

$$P_o = \frac{2\,\sigma}{R} \approx \frac{10^2}{10^{-1}} = 10^3 \text{ dyn/cm}^2$$

nicht. Der diesem Druck entsprechende zweidimensionale Druck $P_o\,\delta$ in der Oberflächenschicht mit Dicke δ wird bei $\delta = 10^{-7}$ cm 10^{-4} dyn/cm² betragen, so daß, sogar bei sehr geringen Oberflächenspannungserniedrigungen, die durch die oberflächenaktive Substanz hervorgerufen werden, der zweidimensionale Saugdruck durch den Gradient der Oberflächenspannung vollkommen kompensiert werden kann.

Wenn wir jetzt annehmen, daß dieser Gradient der Oberflächenkonzentration der kapillaraktiven Substanz durch Diffusion aus dem Inneren des Films nur sehr langsam im Vergleich mit der Ausflußgeschwindigkeit ausgeglichen wird, so können wir das Ausfließen der Lösung aus dem Schaumfilm als Ausfließen einer Flüssigkeit, die zwischen zwei festen Wänden eingeschlossen ist, betrachten. Das Ausflußregime hängt also von der Art und der Konzentration der oberflächenaktiven Komponenten nicht ab. Diese können nur den Saugdruck durch ihre Einwirkung auf die Oberflächenspannung beeinflussen.

Bei diesen Bedingungen bereitet die Berechnung der Ausflußgeschwindigkeit, bzw. der Abhängigkeit der Filmdicke von der Zeit, keine Schwierigkeit. Die Filme, welche wir experimentell untersucht haben, hatten die Form eines flachen Ringes oder eines Kreises. Die von Reynolds (2) gegebene Lösung einer analogen Aufgabe gestattet jedoch die Berechnung nur des zweiten Falles. Deswegen haben wir (3) etwas eingehender den Ausfluß aus einem flachen Ring als Ausfluß zwischen zwei konzentrischen parallelen Scheiben berechnet, wobei wir die Formel

$$\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} = \frac{4}{3\eta} \frac{P_o}{r_1^2 + r_2^2 + \dfrac{r_1^2 - r_2^2}{\ln \dfrac{r_2}{r_1}}} (t - t_o) \qquad [2]$$

erhielten, wo h und h_o die Filmdicke im Augenblick t und t_o bedeuten, η ist die Viskosität der Lösung, r_1 und r_2 sind der innere und äußere Radius des flachen Ringes und P_o – der konstante Saugdruck, welcher den Ausfluß bewirkt. Dieser Druck wird als ein von der Filmdicke unabhängiger kapillarer Druck angenommen, welcher durch die Konkavität der verdickten Filmenden entstanden ist. Durch diese Annahme wird das besondere Verhalten sehr dünner Schichten vernachlässigt, z. B. die elektrostatische Wechselwirkung zwischen den beiden Oberflächen des Films. Diese Wechsel-

wirkungen könnten als Abweichungen von der Beziehung [2] bei Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen festgestellt und gemessen werden.

Für kreisförmige Filme kann eine der Gl. [2] analoge Beziehung erhalten werden, entweder direkt aus Gl. [2], wenn $r_1 = 0$ und $r_2 = r$ gesetzt wird (r = Radius des kreisförmigen Films), oder aber, wenn man von der Formel von Reynolds

$$\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} = W \frac{2\,(b^2 + c^2)}{3\,\eta\pi\; b^3\, c^3}\,(t - t_0)^1)$$

ausgehend annimmt, daß die Halbachsen der ellipsoiden Flächen $b = c = r$, und daß die sie ausdrückende Kraft $W = \pi r^2 P_0$ ist. In beiden Fällen erhalten wir

$$\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2} = \frac{4}{3\eta} \frac{P_0}{r^2}\,(t - t_0). \qquad [3]$$

Der experimentelle Teil dieser Arbeit hat zur Aufgabe, die Formeln [2] und [3] und somit auch die bei deren Ableitung gemachten Annahmen zu überprüfen.

Experimenteller Teil

Für die experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit $h = h(t)$ wurden zwei Methoden ausgearbeitet – eine konduktometrische und eine interferometrische. Bei der konduktometrischen Methode wird die Dicke des Schaumfilms durch seinen elektrischen Widerstand bestimmt und die zeitliche Abhängigkeit von $\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2}$ nach Gl. [2] geprüft. Mit der zweiten interferometrischen Methode wird ein Vergleich zwischen dem experimentell gefundenen Neigungskoeffizienten der zeitlichen Abhängigkeit von $\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2}$ und dem nach Gl. [3] berechneten Koeffizienten erzielt.

Messungen nach der konduktometrischen Methode

In Abb. 1 ist die von uns zur Messung der zeitlichen Abhängigkeit des elektrischen Schaumfilmwiderstandes benutzte Apparatur abgebildet. Die Lösung, aus welcher die Filme gewonnen wurden, befindet sich in dem Kolben a. Durch Einblasen von Luft durch den Hahn d in das Gefäß b wird das Niveau des Quecksilbers in c gehoben und die Lösung aus a in die Meßzelle k verdrängt. Die Lösung steigt in k bis zum Eintauchen der Elektroden E_1 und E_2. Das Röhrchen f verbindet k mit einem geschlossenen Gefäß[2]) von 50 l Inhalt (auf der Abbildung nicht angegeben), so daß der Luftdruck in k sich nicht wesentlich durch das Ein- und Auslassen der Lösung verändert und der Raum, in welchem der Film gebildet wird, zugleich geschlossen bleibt, so daß eine Verdampfung der Lösung aus dem Film möglichst vermieden wird. E_1 und E_2 sind zwei konzentrische zylindrische Silberelektroden, die mit Silberchlorid elektrolytisch überzogen sind. Das Glasrohr, welches die Elektrode E_2 ($r_2' = 0{,}83$ cm) trägt, besitzt in der Nähe oberhalb der Elektrode eine Bohrung, die den Druckausgleich an den beiden Seiten des Films ermöglicht.

[1]) In der zitierten Arbeit von Reynolds (2), sowie in unserer Arbeit (3) ist offensichtlich bei der letzten Integration ein Fehler zugelassen worden, so daß der Wert des Koeffizienten vor $(t - t_0)$ zweimal größer wurde.

[2]) Bei kleineren Ausmaßen dieses Puffergefäßes setzen beim Auslassen der Flüssigkeit periodische Druckschwingungen ein, die entsprechende Schwingungen im Filmwiderstand bewirken.

Die Innenelektrode E_1 (starker Silberdraht mit $r_1' = 0{,}10$ cm) wird gut in E_2 zentriert. Wenn beide Elektroden in die Lösung eingetaucht sind, ist der

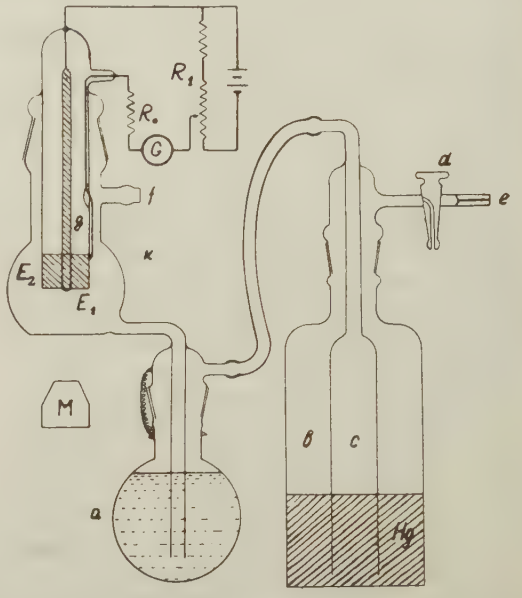


Abb. 1. Apparatur zur Messung und Registrierung des elektrischen Widerstandes von Schaumfilmen als Funktion der Zeit

Widerstand zwischen ihnen praktisch gleich Null, und durch das Galvanometer G fließt der Strom i_0, dessen Stärke durch den Widerstand R_0 und die vom Potentiometer R_1 abgenommene Spannung bestimmt wird. Das Potentiometer wird so eingestellt, daß das Galvanometer seinen größten Ausschlag aufweist. Der Hahn d wird gedreht, und das Quecksilber in c verdrängt die Luft mit einer bestimmten und immer gleichen Geschwindigkeit aus b durch die Kapillare e. Das Niveau der Flüssigkeit in k sinkt unter die Elektroden, wobei sich eine Blase zwischen E_2 und der Flüssigkeitsoberfläche ausbildet, wodurch der Kontakt zwischen E_1 und E_2 abgebrochen wird und der Strom durch G gleich Null wird. Sobald das Niveau der Flüssigkeit bis zu einer bestimmten Höhe sinkt, reißt die Blase von der Lösungsoberfläche ab und bildet einen horizontalen Film zwischen E_1 und E_2, der Kontakt wird wieder hergestellt, und durch das Galvanometer fließt ein Strom, dessen Stärke offensichtlich durch den augenblicklichen Wert des Filmwiderstandes R_t bestimmt wird, indem

$$R_t = R_0 \frac{i_0 - i_t}{i_0}, \qquad [4]$$

da R_1 ($3 \cdot 10^3\ \Omega$) im Vergleich mit R_0 ($10^5\ \Omega$) klein ist. Die zeitliche Abhängigkeit des Stromes wird photographisch registriert. Dieses Verfahren zur Messung des Filmwiderstandes ist nicht sehr genau, doch erlaubt es eine automatische Registrierung des Widerstandes sogar bei sehr schnellen Änderungen desselben. Es wurde ein Spannbandgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von ca. 10^{-7} A/mm und mit einer Eigenschwingungszeit von ca. 0,02 sec verwendet. Da sich R_t in verhältnismäßig breiten Grenzen änderte, hinderte die geringe Genauigkeit des benutzten Meßverfahrens die Untersuchung der Abhängigkeit $i = i(t)$ bzw. $R = R(t)$ nicht. Der Boden der Meßzelle k war planparallel und erlaubte eine Beobachtung des Films mittels eines metallo-

graphischen Mikroskops M mit kleiner Vergrößerung, entweder in weißem Durchlicht oder in reflektiertem monochromatischem Licht. Dabei stellte es sich heraus, daß der entstandene horizontale Film beinahe auf der ganzen Oberfläche zwischen den Elektroden fast planparallel war, indem er sich um die Elektroden, an denen er sich festhielt, schroff verdickte und konkave dicke Enden bildete. Bezeichnen wir mit Δ_1 und Δ_2 die Breite dieser die Filmenden verdickenden Ringe, so wird der Widerstand des planparallelen Filmteils

$$R = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{2\pi \varkappa h}$$

sein, wo $r_1 = r'_1 + \Delta_1$ und $r_2 = r'_2 - \Delta_2$ und $\varkappa$ die elektrische Leitfähigkeit des Films ist. Wenn wir den Widerstand in den verdickten Filmenden um die Elektroden im Vergleich zum Widerstand des dünnen planparallelen Teils vernachlässigen, so erhalten wir

$$R_t = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{2\pi \varkappa h} \; ; \qquad [5]$$

für h erhalten wir dann den Ausdruck

$$h = \frac{\ln \frac{r_2}{r_1}}{2\pi \varkappa R_0} \cdot \frac{i_t}{i_0 - i_t} \; . \qquad [6]$$

Die Messungen wurden mit sehr verdünnten ($1{,}4 \cdot 10^{-3}$ Mol pro Liter) Lösungen von Natrium-Oleat, die ungefähr 0,1 n an KCl waren, durchgeführt. Das KCl wurde hinzugefügt um das ζ-Potential herabzusetzen bzw. die Oberflächenleitfähigkeit und die eventuellen Wechselwirkungen zwischen den diffusen elektrischen Schichten in dem Film zu unterdrücken. Bei diesen Bedingungen ergaben die mit Wechselstrom ausgeführten Kontrollmessungen des elektrischen Widerstandes des Films die gleichen Resultate wie die Gleichstrommessungen.

Um den Viskositätseinfluß zu überprüfen, wurde den Lösungen Glyzerin und Zucker zugefügt, wobei auch die entsprechenden Viskositätswerte und die elektrische Leitfähigkeit gemessen wurden.

In Abb. 2 sind die erhaltenen Resultate graphisch wiedergegeben. Die Kurven 2 und 3 beziehen sich auf Lösungen mit einer entsprechend mit Glyzerin und Zucker erhöhten Viskosität. Wie aus diesen Kurven ersichtlich, wird die erwartete Proportionalität zwischen $\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2}$ und $(t - t_0)$ tatsächlich erhalten.

Außerdem sind die Quotienten der Neigungen dieser Geraden, wie nach Gl. [2] zu erwarten ist, ungefähr umgekehrt proportional dem Quotienten der Viskositäten. Nach Gl. [2] ist außerdem zu erwarten, daß das Produkt $a\eta$, wo a dem Koeffizienten vor $(t - t_0)$ gleich ist, konstant sein soll.

Tabelle 1

$a \times 10^{-7}$	$\eta \times 10^2$	$a\eta \times 10^{-5}$
4,8	1,0	4,8
2,7	1,8	4,9
2,0	2,3	4,6

Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, erfüllen die Neigungskoeffizienten der Kurven aus Abb. 2 genügend diese Forderung.

Bei diesen Messungen war es nicht möglich, den Saugdruck in [2] zu berechnen, weil die konkaven Filmenden sehr schmal waren, und es war nicht möglich, ihre

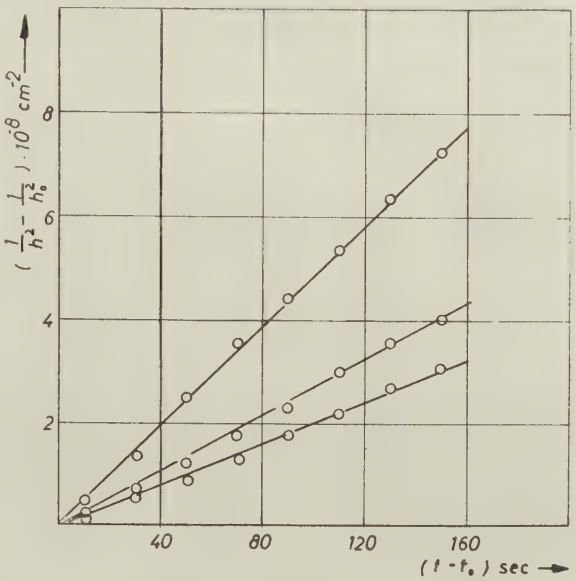


Abb. 2. $\left(\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2}\right)$ gegen $(t - t_0)$ für Schaumfilme aus Na-Oleat-Lösungen: 1. wässerige Lösung von Na-Oleat. 2. und 3. wässerige Lösung in Gegenwart von Glyzerin bzw. Zucker

Krümmung mit genügender Genauigkeit zu bestimmen. Außerdem schloß die Notwendigkeit einer Elektrolytzugabe die Möglichkeit aus, den eventuellen Einfluß des elektrostatischen Abstoßens der diffusen Teile der elektrischen Doppelschicht zu verfolgen. In diesem Zusammenhang wurde eine interferometrische Methode ausgearbeitet, welche die Schwierigkeiten vermeiden ließ.

Messungen nach der interferometrischen Methode

Das Schema des benutzten Gerätes ist in Abb. 3 wiedergegeben.

Das Glasröhrchen a mit Innenradius $R = 0{,}3$ cm wird in die untersuchte Lösung eingetaucht und dann schnell aus ihr herausgezogen, wobei in ihm sich ein doppelt konkaver Tropfen c aus der Lösung bildet (die Bohrung d dient zum Ausgleich des Druckes beiderseits des Tropfens). Mit Hilfe der Kapillare b und der mikrometrischen Schraube e kann die Lösung aus dem Tropfen herausgesaugt werden. Wenn das Volumen der Flüssigkeit im Tropfen kleiner als $\frac{2}{3}\pi R^3$ wird, sollte sich in seiner Mitte, wo sich beide entgegengesetzten konkaven Flächen berühren, ein Loch bilden. Falls aber die Lösung einen Schaumbildner enthält, so bildet sich an dieser Stelle ein runder Schaumfilm mit Radius r. Der Radius dieses Schaumfilms ist durch die Flüssigkeitsmenge, die mittels der mikrometrischen Schraube herausgesaugt wird, nachdem der Tropfen das Volumen $\frac{2}{3}\pi R^3$ unterschritten hat, bestimmt.

Der auf diese Weise erhaltene Film wird von der Mikroskopierleuchte S (100 Watt) durch die Konden-

soren K', K'' und den halbdurchlässigen Spiegel M' beleuchtet. Das von dem Film reflektierte Licht wird durch den halbdurchlässigen Spiegel M' mit einer ca. 100fachen Vergrößerung mikroskopisch beobachtet. Das Mikroskop besteht aus einem lichtstarken Objektiv O' (Tessar 1:2,8), einem Okular O'', hinter welchem der Strahl mittels des zweiten halbdurchlässigen Spiegels M'' in das zweite Okular O''' abgelenkt wird. Das Okular O''', durch welches der Film beobachtet wird, ist mit einer Skala S_k zur Messung des Filmdurchmessers versehen. Der durch M'' durchgehende Lichtteil wird auf dem Photowiderstand R_f fokusiert. Dieser Photowiderstand steuert mit Hilfe eines zweistufigen Gleichstromverstärkers den Strom durch das Spiegelgalvanometer G, das eine Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-6}$ A/sec und eine Eigenschwingungszeit von 0,1 sec besitzt. Die Lichtmarke des Galvanometers zeichnet auf einem sich mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegenden photographischen Band eine Intensitätskurve des von dem Film reflektierten Lichtes als Funktion der Zeit.

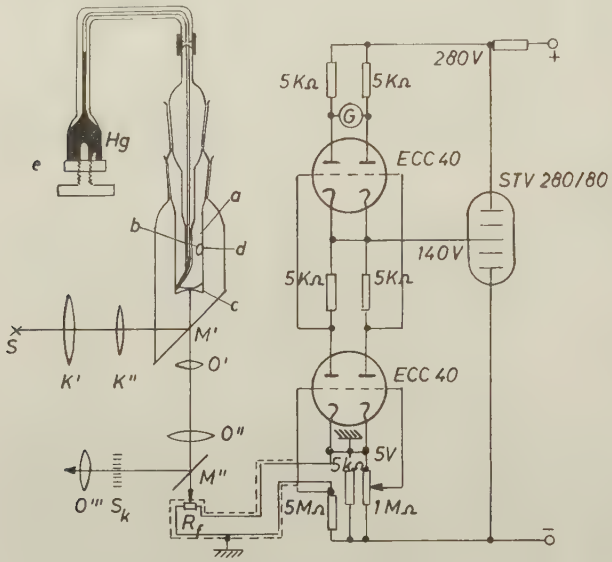


Abb. 3. Apparatur zur interferometrischen Messung und Registrierung der zeitlichen Abhängigkeit von Schaumfilmdicken

Der Spiegel M' ist unter einem Winkel von 45° in Bezug auf die Gerätachse auf einem Rohr befestigt, welches mit dem Schliff des Röhrchens a und der Kapillare b verbunden ist, so daß der Film in einem geschlossenen und mit den Dämpfen der untersuchten Lösung gesättigten Raum gebildet wird, wodurch eine Verdampfung des Films vermieden wird.

Als Photowiderstand wurde ein Kristall von CdS benutzt, der nach (4) hergestellt wurde. Die Kontakte bestanden aus kathodisch zerstäubtem Silber. Diese Kristalle haben ein bemerkenswert scharfes Empfindlichkeitsmaximum bei der Wellenlänge $\lambda = 0{,}51\ \mu$.

Auf Abb. 4 ist die Empfindlichkeitskurve des ganzen Photometers samt Verstärker angegeben. Sie wurde mit einem Monochromator bei Beleuchtungsintensität von der Größenordnung derjenigen, die von dem Film reflektiert wird, und mit der gleichen Lichtquelle, die bei der Arbeit mit den Filmen benutzt wurde, erhalten. Der Photowiderstand war so montiert, daß er eine Zentrierung nach der Skalenmitte des Okulars O''' ermöglichte. Außerdem war der empfindliche Teil des Photowiderstandes ca. 1 mm², so daß er nur einen kleinen Teil in der Mitte der Filmabbildung bedeckte. Das scharfe Maximum in der spektralen Empfindlichkeit des Photometers spielte die Rolle eines guten monochromatischen Filters, so daß die ganze Anlage so funktionierte, als ob sie mit monochromatischem Licht mit einer Wellenlänge $\lambda = 0{,}51\ \mu$ belichtet wäre.

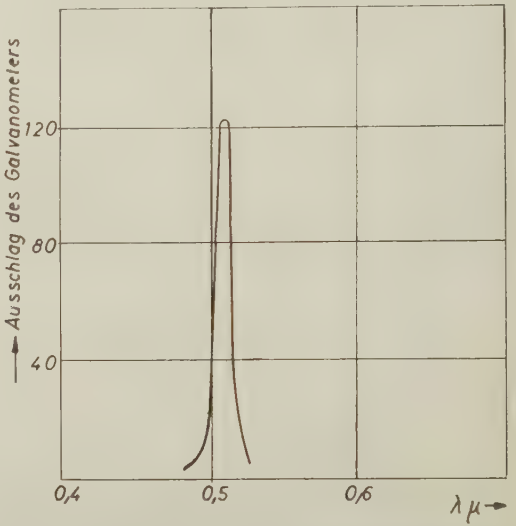


Abb. 4. Empfindlichkeitskurve des Photometers

Die vom Photometer registrierte Intensitätskurve des vom Film reflektierten Lichtstrahles weist, wie aus Abb. 5 ersichtlich, aufeinanderfolgende Maxima und Minima auf. Das Zeitintervall zwischen zwei aufeinanderfolgenden Extrempunkten entspricht einer Filmdickenänderung von $\frac{1}{4}\frac{\lambda}{n} = 0{,}096\ \mu$, wo $\lambda = 0{,}51\ \mu$ und $n = 1{,}33$ der Brechungsindex der Lösung ist.

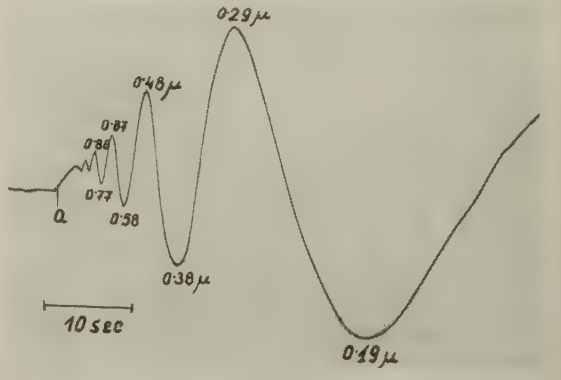


Abb. 5. Intensitätsphotogramm. Schaumfilm aus Na-Oleatlösung

In Abb. 5 ist ein solches Intensitätsphotogramm wiedergegeben, welches mit Na-Oleat-Lösung erhalten wurde, wobei das letzte Maximum ausgelassen wurde. An der Abbildung sind die den Maxima und Minima der Intensitätskurve entsprechenden Filmdicken angegeben.

Aus den für h und t erhaltenen Werte wurden die Differenzen $\frac{1}{h^2} - \frac{1}{h_0^2}$ gegen $t - t_0$ graphisch aufgetragen.

Für t_0 bzw. h_0 wurde gewöhnlich das fünfte Minimum gewählt und die Kurve bis zu Werten von $h \approx 0{,}2\,\mu$ aufgestellt.

Die mit Hilfe der beschriebenen Apparatur erhaltenen mikroskopisch kleinen runden Filme waren nicht vollkommen planparallel. Dies gilt besonders für die Anfangsstadien, wo der Film die Form einer konvexen Linse besitzt. Sobald der Film dünner wird, vermindert sich allmählich diese Konvexität, und im Gebiet der letzten Extrempunkte werden die Filme schon planparallel, was an ihrer gleichmäßigen Färbung zu erkennen ist. Der Radius dieser Filme bleibt nicht konstant mit der Zeit. Zunächst wächst er verhältnismäßig schnell und dann bleibt er annähernd konstant; dabei wird der Film auch fast homogen.

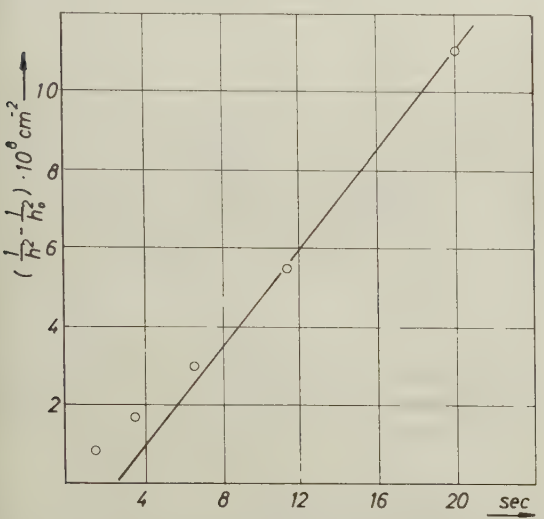


Abb. 6. $\left(\frac{1}{h^2}-\frac{1}{h_0^2}\right)$ gegen $(t-t_0)$. Die $h-t$-Funktion wurde interferometrisch bestimmt

In der Abb. 6 ist die Kurve $\frac{1}{h^2}-\frac{1}{h_0^2}$ in Abhängigkeit von $t-t_0$ wiedergegeben. Aus dieser Abbildung ist zu ersehen, daß die Abhängigkeit zwischen $\frac{1}{h^2}-\frac{1}{h_0^2}$ und $t-t_0$ nicht vollkommen linear ist, im Gegensatz zu dem nach der konduktometrischen Methode mit großen Schaumfilmen erhaltenen Ergebnis.

Dieser Unterschied ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die mikroskopischen Filme nicht ganz planparallel waren und daß sie ihre Form allmählich änderten. Andererseits wird bei der optischen Meßmethode nicht der Mittelwert der Schaumfilmdicke gemessen (wie es bei der konduktometrischen Methode der Fall ist), sondern die Dicke im dicksten mittleren Teil des Filmes.

Um den Wert des Neigungskoeffizienten $\frac{d\,(1/h^2)}{dt}$, da er sich nicht als konstant erweist, mit dem theoretischen Wert zu vergleichen, muß er aus dem letzten Teil der Kurve entnommen werden, wo die Bedingungen, bei welchen die Gleichung [3] abgeleitet wurde, am besten erfüllt sind.

Bei den so erhaltenen mikroskopisch kleinen Filmen kann die Druckdifferenz P_o zwischen dem flachen Teil und den verdickten konkaven Enden einfach dem Kapillardruck $\frac{2\,\sigma}{R}$ gleichgesetzt werden. R ist der Radius des Rohres a (Abb. 3), so daß wir nach Gleichung [3] für den Neigungskoeffizient a den Wert

$$a = \frac{8\,\sigma}{3\,\eta\,R r^2} \qquad [7]$$

erhalten.

Die Messungen mit Lösungen von Na-Oleat wurden bei möglichst niedriger Konzentration der Seifenlösung ausgeführt, um eventuelle Komplikationen durch Änderungen der Lösungsviskosität im Film infolge Strukturierung zu vermeiden. Diese Konzentration war dabei genügend, um den minimalen, von der Konzentration unabhängigen Wert der Oberflächenspannung zu erreichen, und zwar ca. 0,004 Mol pro Liter. Nach Powney (5) beträgt die Oberflächenspannung solcher Lösungen bei $p_H = 8$ ca. 23 dyn pro cm. Diese sehr verdünnten Lösungen wurden sehr schnell trübe und änderten manchmal bedeutend ihr p_H; deswegen wurde mit frisch vorbereiteten Lösungen gearbeitet und sofort nach der Aufnahme der Kurven das p_H der Lösung gemessen und nur diejenigen Daten gewählt, die einem konstant gebliebenen p_H-Wert ($p_H = 8$) entsprechen.

Auf diese Weise wurde eine gute Übereinstimmung zwischen experimentell gefundenen Neigungskoeffizienten $\frac{d\,(1/h^2)}{dt}$ und dem nach [7] berechneten Werte erhalten, wie dies aus Tab. 2 zu ersehen ist.

Tabelle 2

Schaumstabilisator	$r \times 10^2$ cm	$a_{exp} \times 10^{-8}$	$\frac{8\,\sigma}{3\,\eta\,Rr^2} \times 10^{-8}$
Na-Oleat	1,7	0,64	0,70
	1,9	0,52	0,57
	1,7	0,65	0,70
Isoamylalkohol	1,8	2,1	1,7
	2,2	1,5	1,2
	1,7	2,3	2,0
Saponin	2,2	1,2	1,3
	2,0	1,4	1,6
	1,3	3,7	3,8

Bei Isoamylalkohollösungen wurde mit einer Konzentration von ca. 0,01 Mol/Liter gearbeitet und die Oberflächenspannung nach der Formel von Schischkowski zu ca. 63 dyn/cm berechnet. Diese Konzentration entspricht dem Gebiet der optimalen Schaumbeständigkeit (6). Das Ausfließen der Lösung aus diesen Filmen hört schon, bevor die Filme die letzten Interferenzfarben erreichen, fast vollkommen auf. Diese Ausflußhemmung, die auf den Einfluß der diffusen Teile der elektrischen Doppelschicht zurückzuführen ist, wird mit einer Zugabe von KCl bis zu 0,1 Mol/Liter vollkommen behoben.

Das Erreichen einer solchen mechanischen Beständigkeit des Films ist auch von Deriagin und Titiewskaja (7) mit Fettsäuren beobachtet worden, wobei sie diesen Effekt ebenfalls durch Elektrolytzugabe beheben konnten.

Die Kurven $\frac{1}{h^2}-\frac{1}{h_0^2}/t-t_0$ haben wir ebenfalls unter Zugabe von Kaliumchlorid aufgenommen. In

diesem Falle wurde eine größere Streuung der Ergebnisse (s. Tab. 2) beobachtet, die jedoch innerhalb der Grenzen des möglichen Meßfehlers lag.

Bei den Lösungen von Saponin (Schering) wurde mit einer Konzentration von 0,001% gearbeitet. Bei dieser Konzentration unterscheidet sich die Oberflächenspannung der Saponinlösungen von der Oberflächenspannung des Wassers nicht merklich und beträgt ca. 72 dyn pro cm. Das Ausfließen der Lösung aus diesen Filmen, wenn frisch vorbereitetes bidestilliertes Wasser gebraucht wurde, hört bereits bei den letzten Interferenzfarben fast vollkommen auf, ähnlich wie bei den Filmen aus Isoamylalkohollösungen. Eine kleine Zugabe von KCl (bis 10^{-3} norm) entfernt diesen Effekt vollkommen. Aus diesem Grunde wurden auch in diesem Falle die Messungen mit Lösungen, die 0,1 n an KCl waren, ausgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse stimmten auch hier in den Genauigkeitsgrenzen der Methode mit den berechneten Werten (Tabelle 2) überein.

Die Genauigkeit, mit welcher a berechnet wurde, betrug ca. 20%, hauptsächlich wegen der kleinen Genauigkeit, mit welcher r gemessen wurde – ca. 10%. Deswegen könnte man kaum aus den erhaltenen Daten irgendwelche bestimmten Schlüsse ziehen. Eher müssen diese Angaben, zusammen mit den bei den konduktometrischen Messungen erhaltenen Daten, als Beweis der Richtigkeit der bei der theoretischen Ableitung gemachten Annahmen betrachtet werden.

Eine mit Sicherheit festgestellte Abweichung wurde bei Lösungen von Isoamylalkohol und Saponin ohne Elektrolytzugabe bei Filmdicken von ca. 0,2 μ beobachtet, die wahrscheinlich auf die durch die diffusen Teile der elektrischen Doppelschichten entstandenen elektrostatischen Kräfte zurückzuführen ist.

Das wesentlichste Ergebnis der in dieser Arbeit beschriebenen Messungen besteht darin, daß das Ausflußregime bei Lösungen von Isoamylalkohol fast das gleiche ist wie bei den Saponinlösungen, obwohl das Saponin viel beständigere Filme bildet. (Der Vergleich wird mit Saponinlösungen gemacht, weil bei Lösungen von Natrium-Oleat das Ausfließen langsamer ist, wegen der fast dreimal niedrigeren Oberflächenspannung dieser Lösungen.) Dieses Ergebnis zeigt, daß scheinbar der Schaumbildner eine unwesentliche Rolle für die Ausflußgeschwindigkeit spielt, und daß folglich die großen Unterschiede in der Beständigkeit der mit verschiedenen Schaumbildner stabilisierten Schäume nicht so sehr auf hydrodynamische Faktoren zurückzuführen sind, sondern darauf, daß der Schaumbildner die kritische Dicke, d. h. die Dicke, bei welcher der Film zerreißt, bestimmt. Aus Gl. [1] ist zu ersehen, daß kleine Änderungen in den kritischen Dicken bedeutende Änderungen für die Zeit hervorrufen, in welcher der Film von seiner ursprünglichen Dicke auf diejenige abnimmt, bei welcher er zerreißt, d. h. für die Lebensdauer des Schaumes.

Die beobachtete Hemmung im Ausfluß bei Isoamylalkohol- und Saponinlösungen ohne Elektrolytzugabe, sowie die zitierten analogen Beobachtungen von Deriagin und Titiewskaja (7) für Fettsäurelösungen, die wahrscheinlich auf eine Abstoßung der diffusen Teile der elektrischen Doppelschichten zurückzuführen sind, wirken sich kaum praktisch bedeutend auf die Lebensdauer der Filme aus, weil, wie es scheint, diese Schaumfilme gewöhnlich noch zerreißen bevor sie die Dicken erreichen, bei welchen eine bedeutende Hemmung eintritt. Falls ein solches elektrostatisches Abstoßen die Lebensdauer der Filme verlängert, besteht kein Grund, es überhaupt als Ursache der Filmstabilität aufzufassen, weil, wenn das ζ-Potential durch Elektrolytzugabe unterdrückt ist, die Stabilität, obwohl vermindert, bestehen bleibt. In diesem Sinne sind auch die experimentellen Beobachtungen von Bartsch (6) über den Einfluß von Elektrolyten auf die Lebensdauer der Schaumfilme aufzufassen.

Zusammenfassung

Die spontane Verringerung der Dicke von horizontalen Schaumfilmen, die wegen Ausfließen der Lösung aus den flachen Teilen zu den verdickten konkaven Randteilen stattfindet, wird theoretisch und experimentell untersucht. Die Dicke von Schaumfilmen, die aus verdünnten Lösungen von Na-Oleat, Saponin oder Isoamylalkohol erhalten wurden, wird konduktometrisch oder interferometrisch bestimmt. In Anwesenheit von KCl stimmen die experimentellen Ergebnisse mit den theoretisch zu erwartenden gut überein. Die untersuchten Schaumfilme hatten eine größere Dicke als 0,2 μ.

Schrifttum

1) Lewitsch, Physiko-Chimitscheskaja Hydrodinamika 255 (Moskau 1952).
2) Reynolds, Phil. Trans. **1866**, 177, 157.
3) Scheludko, Dessimiroff und Nikoloff, J. b. Univ. Sofia, **49**, 2, 127 (1954/1955).
4) Frederichs, Physical Rev. **72**, 7, 594 (1947).
5) Powney, Trans. Farad. Soc. **31**, 1510 (1935).
6) Bartsch, Kolloid-Beih. **20**, 1 (1924).
7) Deriagin und Titiewskaja, Ber. Ak. Wiss. UdSSR **89**, 1041 (1953).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Empirische Zusammenhänge zwischen den Fließkurven hochmolekularer Lösungen und den Eigenschaften der gelösten Moleküle, Teil II

Von J. Schurz

Mit 17 Abbildungen und 2 Tabellen (Eingegangen am 8. Februar 1957)

Die Interpretation der Fließkurve

A. Ältere Versuche. η_0 und η_∞

Philippoff, der als erster der Fließkurvendarstellung ausführlichere Untersuchungen widmete, hat auch als erster versucht, sie zu interpretieren (2). Es war dabei von vornherein ziemlich klar, daß die Anfangsviskosität η_0 ein Maß für das Molekulargewicht ist, wenn auch bei den üblichen großen Konzentrationen starke Wechselwirkungseffekte auftreten. η_∞ ist weniger

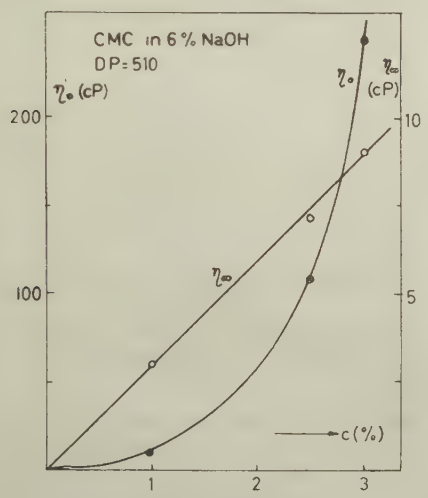


Abb. 1. Die Konzentrationsabhängigkeit von η_0 und η_∞ für Carboxymethylzellulose (DP = 510)

untersucht, nur soviel ist klar, daß bei ihm die Wechselwirkungseffekte durch die starken Strömungskräfte aufgehoben erscheinen, was sich in einem geradlinigen Verlauf der η_∞/c Kurve äußert, während bekanntlich die η_0/c Kurve bei höheren Konzentrationen den bekannten steilen Aufschwung zeigt. Diese Erklärung wurde von Philippoff (2) mit Messungen an Zellulosenitrat belegt; wir haben dasselbe Verhalten schon früher für Viskose gefunden (38) und neuerdings auch für Carboxymethylzellulose (vgl. Abb. 1). Ferner kam Philippoff auf Grund der Gleichung, durch die er die Fließkurve beschrieb, zur Annahme, daß für $\eta' = \eta_0/2$ die Schubspannung gleich dem mittleren Elastizitätsmodul der Lösung sei, doch hat er diese Ansicht selbst vielfach kritisiert und modifiziert (2), und sie ist auch nicht weiter bearbeitet worden.

Meskat und Linsert (5, 22) haben in einer ausführlichen Untersuchung einen Zusammenhang zwischen η_0 und dem Polymerisationsgrad aufgefunden. Es ist klar, daß in einem solchen Zusammenhang die Wechselwirkungseffekte stark modifizierend eingehen. Ihre Eliminierung ergibt die bekannten Verhältnisse bei den verdünnten Lösungen, die durch das Staudinger-Mark-Houwinksche Viskositätsgesetz ausgedrückt werden. Ferner fanden Meskat-Linsert, daß in der Meskatschen Näherung die Neigung der log η'/τ-Geraden in einem quantitativen Zusammenhang mit der Polydispersität der Probe stehen. Auch Philippoff hatte übrigens schon festgestellt, daß polydisperse Proben flache Fließkurven ergeben (39), und der Meskatsche Befund ist also die quantitative Fassung dieser Beobachtung. Leider stecken aber in diesem Meskatschen Maß für die Polydispersität noch andere Effekte, vor allem Konzentration und Polymerisationsgrad selbst drinnen, so daß man nur bei Konstanthaltung dieser Größen die gewünschte Information erhalten kann. In der Umstätterschen Darstellung sind diese Effekte eliminiert, so daß die Steigung seiner Darstellung ein gutes Maß für die Polydispersität ergeben dürfte (40). Leider wurde diese Annahme noch nie direkt bewiesen durch Arbeiten mit sorgfältig fraktionierten Proben. Als wichtigsten Befund Umstätters müssen wir aber seine 1950 gemachte Beobachtung anführen, daß der Wendepunkt der Fließkurve im allgemeinen bei um so niedrigerem Geschwindigkeitsgefälle liegt, je höher das Molekulargewicht des untersuchten Stoffes ist (41). Er versuchte, mittels seiner Theorie darauf eine absolute Molekulargewichtsbestimmung zu begründen (42).

Ferner folgert Umstätter aus seiner Theorie, daß das Geschwindigkeitsgefälle im Wendepunkt der Kehrwert der Relaxationszeit der Fließeinheiten der Lösung sei (3):

$$\dot{D} = 1/\delta$$

Vergleicht man derartig berechnete Relaxationszeiten mit solchen, die z. B. Kast (43) aus dem „balooning effect" errechnete, so findet man allerdings die letzteren um etwa 2 Zehnerpotenzen größer als die nach Umstätter berechneten.

B. Eigene Arbeiten zur Interpretation der Fließkurve

1. Der Wendepunkt

a) Die Teilchengewichtsabhängigkeit

Durch die erwähnte Beobachtung Umstätters veranlaßt, wandten auch wir uns bereits 1954 der Tatsache zu, daß bei den Fließkurven von nicht zu konzentrierten Lösungen hochpolymerer Substanzen der Wendepunkt ein Maß für das Molekulargewicht ist, oder allgemeiner gesagt, für das Teilchengewicht. Er liegt bei um so höheren Werten des Geschwindigkeitsgefälles, je kleiner das

Teilchengewicht ist. Dies erscheint auch plausibel, da offenbar die Strukturviskosität um so früher, d. h. bei um so kleinerem Geschwindigkeitsgefälle einsetzen wird, je größer bei gegebener Anisotropie ein Teilchen ist. Das Geschwindigkeitsgefälle hat die Dimension einer Frequenz, faßt man es im Sinne Umstätters (3) als eine „Platzwechselfrequenz" auf, so sollte diese ebenfalls, in Analogie zu Schwingungsvorgängen allgemein, verkehrt proportional der Masse des Teilchens sein. Dieser Beobachtung kommt heute durch die Fülle der bestehenden Messungen bereits ziemliche Sicherheit zu (44).

Es ergab sich nun die Frage nach der Art dieses zweifellos bestehenden Zusammenhanges. Versuchsweise Auftragung ergab, daß die Funktion hyperbolisch verläuft, weshalb als günstigste Darstellung die doppeltlogarithmische gewählt wurde, da in dieser Geraden zu erwarten waren. Tatsächlich ergibt log $\dot{D}$ gegen log M Gerade (vgl. Abb. 2). Es gilt also zwischen dem Molekulargewicht der gelösten Substanz und dem Wert des Geschwindigkeitsgefälles im Wendepunkt der Fließkurve (dem „kritischen Geschwindigkeitsgefälle" nach Umstätter) die empirische Beziehung:

$$\dot{D} = a \cdot M^{-b}.$$

Will man, wie besonders bei Produkten mit wechselndem Substitutionsgrad, lieber die Verknüpfung mit dem Polymerisationsgrad angeben, so schreibt man

$$\dot{D} = a_p \cdot P^{-b}$$

und die Konstanten hängen zusammen nach:

$$a = a_p \cdot m_D{}^b .$$

m_D: Molekulargewicht der Grundeinheit.

Da diese Beziehung rein empirisch ist, können wir auch zunächst nichts über die Art des Mittelwertes des Molekulargewichtes aussagen, den sie ergibt; vielmehr wird man stets die Mittelwertart erhalten, mit der man die Eichung durchführte. Bei Proben mit abweichender Verteilung allerdings werden dadurch Fehler hereingebracht, und diese sind um so größer, je verschiedener die Verteilung ist.

Die empirische Beziehung sagt natürlich nichts aus über die absolute Größe der Fließeinheiten, und die Tatsache, daß man Molekulargewichte ermitteln kann, heißt nicht, daß die verwendeten Lösungen tatsächlich molekulardispers sind; dafür werden wir übrigens später ein Kriterium finden. Überhaupt ist zunächst ganz offen, wie der gefundene Zusammenhang zustande kommt. Es ist durchaus möglich, daß es über Relaxationsvorgänge geht, so daß wir vielleicht primär mittlere Relaxationszeiten messen und aus diesen auf das Molekulargewicht schließen. Hier wird erst eine brauchbare Theorie wirkliche Aufklärung bringen.

Wir haben nun die bekannten Fließkurven auf diesen Zusammenhang hin untersucht. Leider mußten wir dabei feststellen, daß die meisten in der Literatur vorfindbaren nicht geeignet sind, da sie nicht bis zum Wendepunkt gehen. Es waren daher (neben einigen Werten von Philippoff) nur die neueren

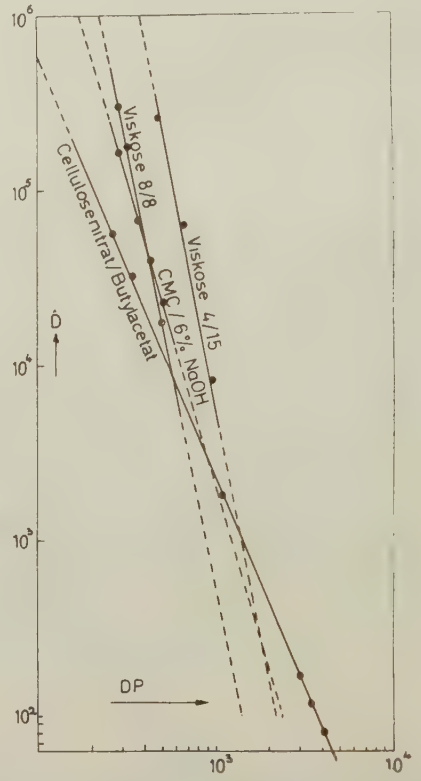


Abb. 2. D/P-Eichgrade für Viskose, Carboxymethylzellulose und Zellulosenitrat

Messungen von Edelmann und unsere eigenen Untersuchungen brauchbar, wie wir bereits kurz mitteilten (6). Wenn wir uns alle Systeme, die bisher mit der notwendigen Ausführlichkeit vermessen wurden, zusammenfassen, so kommen wir auf insgesamt 5, nämlich:

Zellulosenitrat/Butylazetat
Viskose/NaOH
Carboxymethylzellulose/NaOH
Polyacrylnitril/DMF
Naturkautschuk/Toluol

An allen diesen Systemen ist unsere Beziehung gut erfüllt. Die einzelnen Eichgeraden sind in Abb. 2 und 3 zusammengestellt, und zwar für die Zellulosederivate in Polymerisationsgraden, für die anderen Hochpolymeren in Molekulargewichten. Bemerkenswert ist, daß die Eichkurve für Zellulosenitrat aus Daten besteht, die von Philippoff (39), Edelmann (4) und uns selbst stammen. Der Wert für den extrem hohen DP stammt von Philippoff; wir haben an

seiner Grenzviskositätszahl gemäß unserem Vorschlag (10) die Korrektur für den endlichen Strömungsgradienten angebracht und

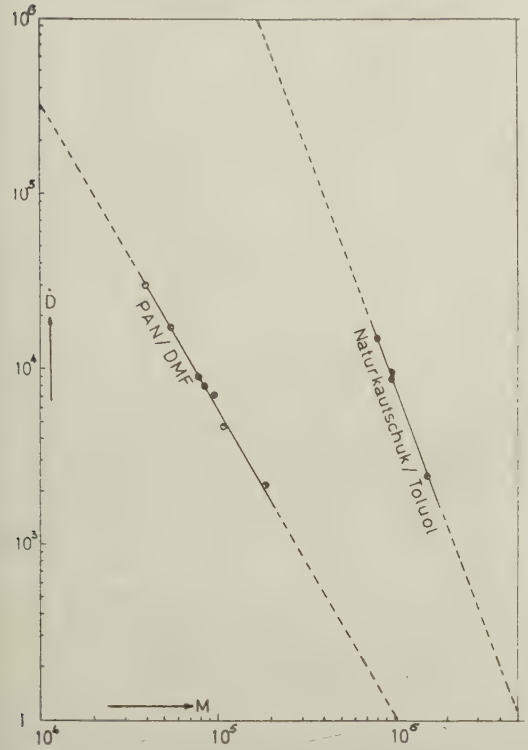


Abb. 3. $\dot{D}/M$-Eichgerade für Polyacrylnitril und Naturkautschuk

so einen Punkt erhalten, der sehr gut auf die Eichgerade paßt. Wir halten daher nach allen unseren Erfahrungen den Zusammenhang $\dot{D} = a \cdot M^{-b}$ für gesichert; es gilt nur, die Beziehung für möglichst viele Systeme zu eichen.

Aus den Kurven der Abb. 2 und 3 könnte man nun ohne weiteres die Konstanten a und b angeben, wie dies in Tab. 1 geschehen ist. Doch sind wir der Ansicht, daß auch hier, genau wie bei der Eichung der Staudinger-Mark-Houwink-Beziehung $[\eta] = K \cdot M^a$, es genauer ist, wenn man direkt die Eichkurven verwendet und die Werte abliest, außerdem dürfte es auch die raschere Methode sein.

Es soll noch erwähnt werden, daß wir in vielen Fällen bereits Molekulargewichtsbestimmungen mit unserer Methode durchführten und stets gute Übereinstimmung mit anderen Methoden fanden. Insbesondere erlaubt die Methode das direkte Ablesen des Molekulargewichtes von den Fließkurven und vermeidet so die Heranziehung einer weiteren Messung, wenn man neben der Strukturviskosität auch das mittlere Molekulargewicht ermitteln will.

Offenbar ist unsere Beziehung um so genauer, je kleiner der Wert von b ist, das ist im Falle von gut ausgebildeter Strukturviskosität. Sie wird sehr ungenau in Bereichen, in denen die Strukturviskosität gering ist, also bei kleinen Molekulargewichten. Weitere Untersuchungen könnten vielleicht nähere Einblicke in die physikalische Bedeutung der Konstanten a und b erbringen.

b) Die Konzentrationsabhängigkeit

Solange man mit Lösungen unter einer Konzentration von etwa 2% bei nicht zu hohem Molekulargewicht arbeitet, findet man, daß die Lage des Wendepunktes unabhängig von der Konzentration ist, wie dies auch Edelmann (4) feststellt. Im Gegensatz zur Annahme dieses Autors, daß dies eine allgemeine Erscheinung ist, konnten wir jedoch feststellen, daß bei sehr konzentrierten Lösungen sehr wohl eine Verschiebung des Wendepunktes zu niedrigeren Werten von D stattfindet, wie dies in Abb. 4 am Beispiel einer Lösung von Vinyon N (einem Kopolymeren von 40% PAN und 60% PVC) in DMF gezeigt ist. Wir sehen, daß der Wendepunkt, beginnend bei der höchsten Konzentration, zunächst ansteigt und dann konstant bleibt. Im Lichte unserer Erfahrung über die Abhängigkeit des Wendepunktes vom Teilchengewicht werden wir diese Erscheinung wohl mit einer Änderung des Teilchengewichtes interpretieren dürfen. Bei hohen Konzentrationen ist offenbar die Möglichkeit der Mizellbildung gegeben, dementsprechend finden wir größere Teilchen und kleinere Werte von D. Nun können wir von vornherein nicht entscheiden, wie groß die Teilchen tatsächlich sind und wir haben daher eigentlich kein Kriterium dafür, wann die gelösten Teilchen Moleküle sind. Doch erscheint es uns plausibel, die Tatsache, daß von einer bestimmten Konzentration an sich der Wendepunkt nicht mehr ändert, also die Teilchengröße konstant

Tabelle 1

	System	a	$-b$	Eichung
1	Viskose 8% NaOH	$3{,}06 \cdot 10^{26}$	4,5	Xanthat-DP
	Viskose 15% NaOH	$1{,}21 \cdot 10^{26}$	4,23	(Zahlenmittel)
2	Carboxymethylzellulose 6% NaOH	$2{,}83 \cdot 10^{21}$	3,5	Osmometrie, Zahlenmittel
3	Zellulosenitrat/Butylazetat	$3{,}31 \cdot 10^{16}$	2,41	nach Edelmann, Faserforschg. Textiltechn. 9, 344 (1952)
4	Kautschuk/Toluol	$1{,}76 \cdot 10^{20}$	2,72	Zahlenmittel
5	Polyacrylnitril/Dimethylformamid	$3{,}4 \cdot 10^{12}$	1,75	nach Edelmann, Kautschuk und Gummi 5, WT 120 (1952)

bleibt, so zu erklären, daß eben bei dieser Konzentration die molekulare Dispergierung erfolgt ist; eine weitere Verkleinerung der

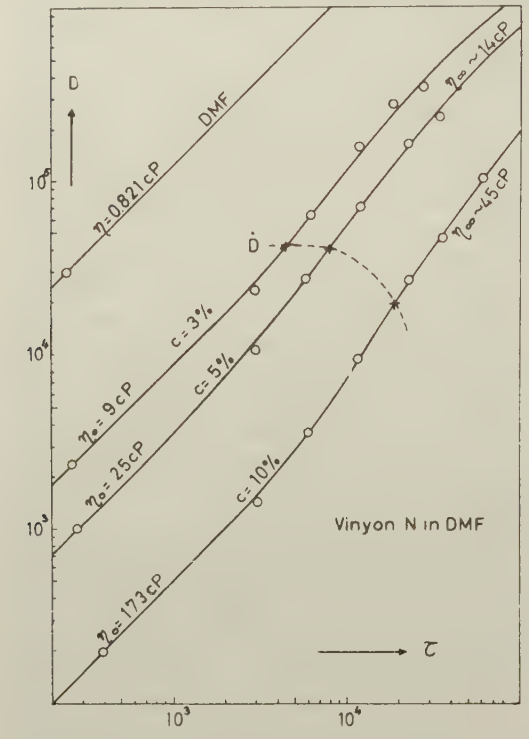


Abb. 4. Die Verschiebung des Wendepunktes $\dot{D}$ bei Lösungen von Vinyon N in Dimethylformamid

Teilchen ist nun nicht mehr möglich: daher bleibt der Wendepunkt konstant. Der umgekehrte Vorgang, nämlich Verkleinerung von D mit sinkender Konzentration, wurde entsprechend unserer Vorstellung nie beobachtet. Im Hinblick auf die oben dargestellten Verhältnisse bei Vinyon N können wir also aussagen, daß hier die molekulare Dispergierung erst bei einer Konzentration von etwa 5% erfolgt. Die technisch verwendeten Spinnlösungen von etwa 10% – aus denen man die Faser „Dynel" spinnt – sind also noch mizellardispers.

Besonders deutlich mußten diese Verhältnisse bei Polyelektrolyten sein, bei denen der Lösungszustand stark von der Elektrolytkonzentration beeinflußt wird. Wir können in diesem Zusammenhang auf unsere ausführlichen Messungen von Viskose zurückgreifen (45). Abb. 5 zeigt zunächst die Fließkurven einer sehr verdünnten Viskose (im Labor hergestellte Einstufenviskose) mit 8% NaOH, deren Zellulosegehalt von 0,5 bis 2 erhöht wurde. Da bei 8% NaOH der optimale Lösungszustand erreicht ist und außerdem die Konzentration an Zellulose sehr gering ist, finden wir hier erwartungsgemäß einen konstanten Wendepunkt: die Teilchengröße ist also in diesem Bereich nicht abhängig von der Zellulosekonzentration, woraus wir auf molekulare Dispergierung schließen. Wir können auch mittels der in Abb. 2 gegebenen Umrechnungskurve die Wendepunkte gleich in Polymerisationsgradeinheiten ablesen und so die Variation des „scheinbaren Polymerisationsgrades P'" mit der Konzentration angeben. Dies haben

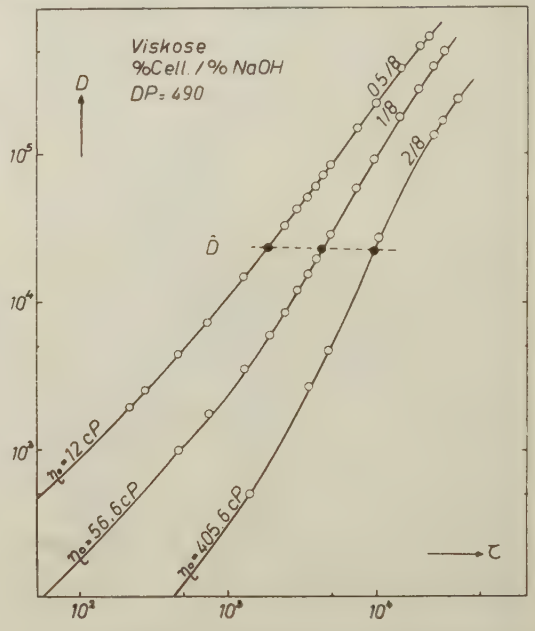


Abb. 5. Verschieden konzentrierte Viskoselösungen mit konstantem Wendepunkt

wir in Abb. 6 für die Werte der Abb. 5 und außerdem für zwei sehr verschiedene Viskosen getan. Zunächst sehen wir bei der Betriebsviskose mit 8% NaOH und DP ~ 250, daß die Teilchengröße selbst bis zu einem Zellulosegehalt von 8% konstant bleibt, woraus sich der Schluß ergäbe, daß bis zu dieser Konzentration eine molekulare Dispergierung vorliegt; vorsichtig

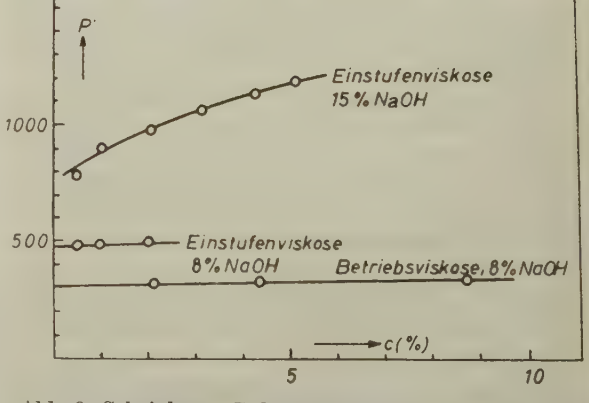


Abb. 6. Scheinbarer Polymerisationsgrad P' für verschiedene Viskosen in Abhängigkeit von der Zellulosekonzentration

ausgedrückt können wir sagen, daß offenbar bei dieser Viskosezusammensetzung ungemein stabile Teilchen in der Lösung vorhanden sind. Bei einer weiteren Viskose, die eigens zum Zwecke, die Variation der Teilchengröße, d. h. des Wendepunktes, als Funktion der

Zellulosekonzentration zu studieren, hergestellt wurde, sind die Verhältnisse ganz anders. Wir haben hier eine Einstufenviskose mit 15% NaOH und einem DP 792 verwendet, in der nach dem bisherigen Wissen ein schlechter Lösungszustand herrschen muß, und tatsächlich finden wir eine sehr ausgeprägte Abhängigkeit der Teilchengröße von der Zellulosekonzentration, wie in Abb. 6 ersichtlich.

Eine weitere interessante Frage war, wie sich nun bei festgehaltener Zellulosekonzentration der Wendepunkt als Funktion der NaOH-Konzentration ändern würde. Bei unseren ausführlichen Messungen an Viskose

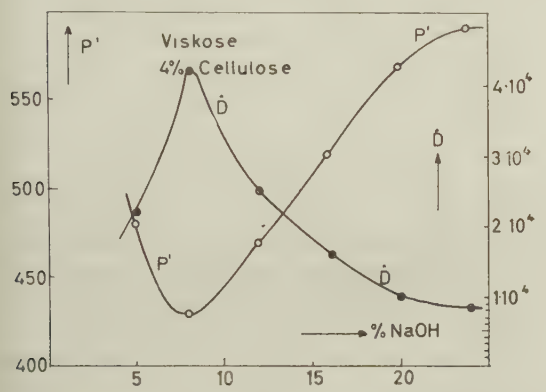


Abb. 7. Scheinbarer Polymerisationsgrad P' und kritisches Geschwindigkeitsgefälle $\hat{D}$ als Funktion des NaOH-Gehaltes für Viskosen

haben wir auch diesbezügliche Untersuchungen angestellt (38); die Auswertung der Fließkurven soll nun hier gegeben werden. Wenn wir der Auswertung die Eichkurve der Abb. 2 für 8% NaOH zugrunde legen, so finden wir die in Abb. 7 dargestellte Abhängigkeit. Wir sehen, daß die Teilchengröße (der scheinbare Polymerisationsgrad P') bei 8% NaOH ein deutliches Minimum hat, in Übereinstimmung mit vielen anderen Befunden, die darauf hinweisen, daß bei dieser Konzentration die optimale Dispergierung der gelösten Teilchen vorliegt. Allerdings bringt die Art der Auswertung einige Unsicherheit, da nicht feststeht, ob bei verschiedenen NaOH-Konzentrationen dieselbe Umrechnung angewendet werden kann, wie wir es hier taten. Auf jeden Fall jedoch können wir unsere Werte als Vergleichszahlen betrachten – auch der Wert für $\hat{D}$ selbst hat bei 8% NaOH ein Maximum, so daß dieser Befund auf alle Fälle als starke Stütze für die Annahme optimaler Dispergierungskraft der 8% Lauge betrachtet werden darf, wenn auch unsere Zahlen der Abb. 7 noch nicht als absolut genommen werden dürfen. Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß die besondere Stellung der 8% NaOH von uns schon mehrmals auf anderem Wege demonstriert wurde (23, 38).

Wir wollen also annehmen, daß in Lösungen von Hochpolymeren immer dann die molekulare Dispergierung erreicht ist, wenn der Wendepunkt der Fließkurve unabhängig von der Konzentration wird. Ob wir in diesem Fall tatsächlich schon Moleküle in Lösung haben, ist – obwohl unserer Ansicht nach sehr wahrscheinlich – für unsere weiteren Betrachtungen nicht wesentlich, da wir ja die Wendepunkte empirisch mit dem Molekulargewicht in Beziehung setzen. Um daher bei unseren Messungen nicht durch Assoziation usw. gestört zu werden, müssen wir uns nur stets überzeugen, daß der Wendepunkt der Fließkurve sich bei Verkleinerung der Konzentration nicht mehr ändert; tut er dies doch, so müssen wir so lange zu geringeren Konzentrationen übergehen, bis er konstant bleibt. Nach unseren Erfahrungen sind wir bei Konzentrationen um 1% meist in dem Bereich, in dem keine Konzentrationsabhängigkeit des Wendepunktes mehr zu beobachten ist.

Zum Schluß dieses Kapitels wollen wir noch für diejenigen Systeme, für die vollständige Fließkurven vorliegen, die Konzentrationen zusammenstellen, bei denen der Wendepunkt konzentrationsunabhängig wird (Tab. 2). Nach unserer Hypothese sind diese Konzentrationen, wie gesagt, als diejenigen anzusprechen, bei denen zuerst molekulare Dispergierung vorliegt. Wir wollen sie mit c^+ bezeichnen. Der in diesem Gebiet bewanderte Betrachter wird erkennen, daß unsere Werte mit Ergebnissen anderer Methoden durchaus übereinstimmen (46).

Tabelle 2

System	DP	c^+
Carboxymethylzellulose/ 6% NaOH	510	> 3%
Viskose/8% NaOH	~350	~8%
Viskose/15% NaOH	~600	< 0,5%
Polyacrylnitril/Dimethylformamid	3800	> 4%
Zellulosenitrat/Butylazetat	~330	~8%
	~3300	~1%
Kautschuk/Toluol	~12000	~4%

c) Die Temperaturabhängigkeit

Eine Temperaturabhängigkeit des Wendepunktes ist zu erwarten, wenn wir annehmen, daß Platzwechselvorgänge irgendwelcher Art seine Lage bestimmen, wobei die Leichtigkeit des Platzwechsels natürlich eine Funktion des Teilchengewichtes sowie der Aktivierungsenergie der Platzwechselvorgänge ist. Die letztere aber wird zweifellos eine Temperaturabhängigkeit zeigen. Rein formal könnten wir erwarten, daß die Aktivierungsenergie mit steigender Temperatur abnimmt, die Platzwechsel erfolgen leichter, als ob es sich um kleinere Teilchen handeln würde: wir dürfen erwarten, daß sich der Wendepunkt bei Temperaturerhöhung im Sinne einer scheinbaren Teilchengrößenverkleinerung verschieben wird, also zu höheren Werten von D. Um Irrtümer von vornherein auszuschließen, wollen wir nochmals feststellen,

daß natürlich eine wirkliche Änderung der Teilchengröße nicht eintritt – vorausgesetzt, wir befinden uns im Konzentrationsbereich, wo keine temperaturabhängigen Entaggregierungsvorgänge mehr zu erwarten sind, d. h. im Bereich des konzentrationsunabhängigen Wendepunktes – jedoch wird sich die

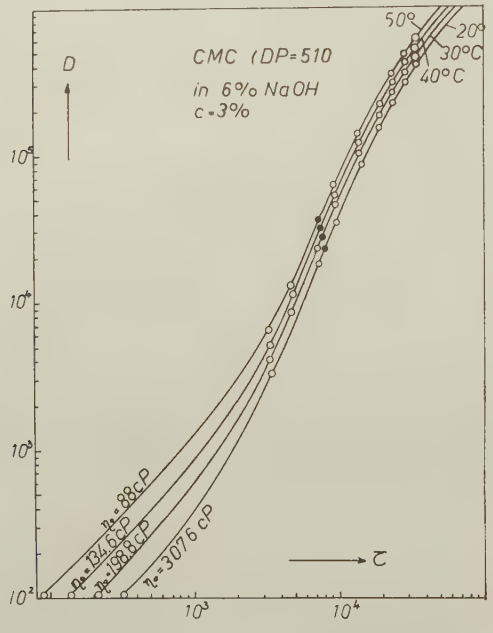


Abb. 8. Die Abhängigkeit des kritischen Geschwindigkeitsgefälles $\dot{D}$ von der Temperatur für Carboxymethylzellulose-Lösungen

Änderung der Aktivierungsenergie des viskosen Fließens so äußern, als ob sich die Teilchen verkleinert hätten.

Um diese Frage zu prüfen, haben wir nun die Fließkurven von Lösungen bestimmter Konzentration (jenseits von c^+) und bestimmten Molekulargewichtes im Temperaturbereich von 10° bis 60° untersucht. Abb. 8 zeigt das Ergebnis für *CMC* in 6% NaOH, tatsächlich finden wir, daß der Wendepunkt bei den höheren Temperaturen nach höheren D-Werten wandert, was nach $\dot{D} = a \cdot M^{-b}$ geringeren Teilchengewichten entspricht. Wenn nun diese Temperaturabhängigkeit über die Platzwechselenergie geht, so ist es wahrscheinlich, daß eine Auftragung im Sinne des Boltzmannschen e-Satzes eine Gerade ergibt. Wir haben daher log $\dot{D}$ gegen $1/T$ aufgetragen und finden dafür Gerade, wie dies in Abb. 9 für die von uns durchgemessenen Systeme gezeigt ist (47). Dieser Befund scheint uns eine Stütze für das Zutreffen der Gedanken der Platzwechseltheorie, zunächst ganz allgemein gesprochen; ihre speziellen Ableitungen dagegen werden in mancher Hinsicht einer Verbesserung bedürfen.

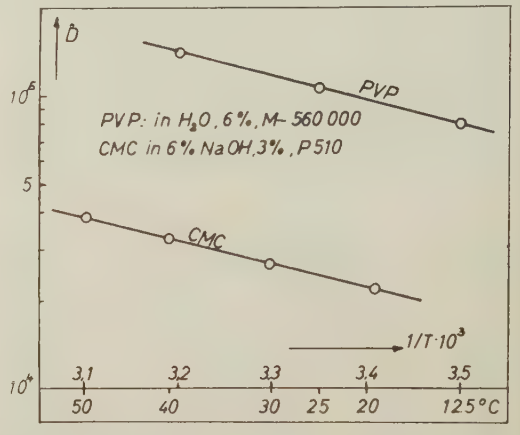


Abb. 9. log $\dot{D}$ als Funktion von $1/T$ für Lösungen von Polyvinylpyrrolidon und Carboxymethylzellulose

Wir finden also, daß für die Temperaturabhängigkeit des Wendepunktes die Beziehung gilt:

$$\dot{D} = \dot{D}_0 \cdot e^{-u/T}$$

Setzen wir dies in unsere Beziehung $\dot{D} = a \cdot M^{-b}$ ein, so erhalten wir:

$$\dot{D}_0 = (a' \cdot e^{u/T}) \cdot M^{-b}$$

und für die Konstante a:

$$a = a' \cdot e^{u/T}$$

Es ist noch darauf hinzuweisen, daß auch Philippoff (2) bereits über die Temperaturabhängigkeit der Fließkurven Betrachtungen anstellte, ohne jedoch zu brauchbaren und einleuchtenden Folgerungen zu kommen.

2. *Die Steigung*

a) Die Teilchengewichtsabhängigkeit

Schon Philippoff (2) stellte fest, daß mit zunehmender Konzentration und mit zunehmendem Molekulargewicht die Fließkurven nach rechts rücken und steiler werden. Es erhebt sich nun die Frage, ob es möglich ist, aus der Steigung der Fließkurve weitere Information über die gelösten Teilchen zu erhalten. In Anlehnung an Umstätter (3) wollen wir die Steilheit der Fließkurve mit σ bezeichnen und „Schlüpfrigkeit" nennen; sie ist offenbar für η_0 und η_∞ konstant und hat den Wert 1, im strukturviskosen Bereich der Fließkurve steigt sie vom Wert 1 bei η_0 ausgehend zunächst an, erreicht dann bei $\dot{D}$ ihren Maximalwert, um anschließend wieder auf den Wert 1 bei η_∞ abzufallen.

Wir können für die Steigung σ sofort die folgenden Beziehungen hinschreiben:

$$\sigma = \frac{d \log D}{d \log \tau} = \frac{\tau \cdot dD}{D d\tau} = \eta' \cdot \frac{dD}{d\tau}$$

Hierbei pflegt man η' als die mittlere Viskosität (früher scheinbare Viskosität, vgl. oben) zu bezeichnen, $d\tau/dD$ bezeichnet Umstätter als die „differentielle Viskosität" η_{diff} und kann somit schreiben:

$$\sigma = \eta'/\eta_{\text{diff}}$$

Aus dieser möglichen Zerlegung von σ in zwei Faktoren lassen sich nun schon einige Folgerungen ziehen. Für Newtonsche Flüssigkeiten gilt $\tau = \eta \cdot D$, daher $dD/d\tau = 1/\eta$, und da fernerhin η' identisch ist mit η, wird $\sigma = 1$, d. h. die Fließkurve ist die bekannte Gerade mit 45° Neigung. Für nicht-Newtonsche Systeme dagegen ist, wie wir aus Erfahrung wissen, σ verschieden von 1, also muß hier beiden Faktoren eine verschiedene Bedeutung zukommen. η' ist definitionsgemäß die mittlere Viskosität, also diejenige Viskosität, die bei festgehaltenen Werten von τ und D im Newtonschen System auftreten würde und die als der Mittelwert aus sämtlichen über das Strömungsprofil realisierten Viskositäten aufgefaßt werden kann. Auch für $dD/d\tau$ finden wir eine anschauliche Deutung durch die folgende Überlegung.

Jedes gelöste Molekül liefert als Viskositätsbeitrag eine Einzelviskosität η_i, indem es dazu beiträgt, daß als Folge der auf das System ausgeübten Schubspannung nach $\tau = \eta \cdot D$ ein Geschwindigkeitsgefälle D aufgebaut wird. Bei verdünnten Lösungen dürfen wir wenigstens näherungsweise annehmen, daß sich die Gesamtviskosität als Summe der Einzelviskositäten η_i ergibt nach $\eta = \Sigma \eta_i$. Ändern wir die Schubspannung τ um einen differentiellen Betrag $d\tau$, so wird sich infolge der Proportionalität von τ und D auch eine Änderung des Geschwindigkeitsgefälles dD ergeben, die gegeben ist als $dD = d\tau(1/\eta)$, d. h. die Viskosität spielt hier die Rolle eines konstanten Faktors. Ist das Molekül aber strukturviskos, so wird es durch die Änderung der hydrodynamischen Kräfte in der Strömung, also durch die Schubspannungsänderung $d\tau$, energetisch und entropisch modifiziert, so daß sich auch sein Viskositätsbeitrag η_i ändert, wodurch $d\tau$ und dD einander nunmehr nicht mehr einfach proportional sind. Vielmehr ist $d\tau/dD$ für ein strukturviskoses System die Reaktion der Moleküle auf die zugefügte Änderung der Schubspannung $d\tau$ und von der Natur und Größe des Moleküls, der Art des Systems und der absoluten Größe des herrschenden Geschwindigkeitsgefälles abhängig. Dagegen ist es unabhängig von der Zahl der Moleküle, d. h. der Konzentration c; denn eine bestimmte Änderung der Schubspannung, die z. B. den Viskositätsbeitrag eines einzelnen Moleküls auf die Hälfte erniedrigt, wird offensichtlich unter der Voraussetzung von Additivität der Einzelviskositäten auch die Gesamtviskosität auf die Hälfte herabsetzen.

Natürlich gelten alle Überlegungen, die Additivität der Einzelviskositäten voraussetzen, bestenfalls bei sehr verdünnten Lösungen. Wir führten diese Annahme hier ein, da sie für unsere Gedanken nützlich erschien; später werden wir an Hand der Experimente sehen, daß sie bei unseren Lösungen mit einer Konzentration von 2 bis 5% schon nicht mehr erfüllt ist und die obigen Überlegungen modifiziert werden müssen.

Wenn wir nun darangehen, die Abhängigkeit der Steigung σ vom Molekulargewicht M zu ermitteln, so werden wir untersuchen müssen, wie die beiden Bestandteile von σ, nämlich η' und $dD/d\tau$, von M abhängen. Wir wissen, daß die Grenzviskositätszahl $[\eta]$ mit M nach $[\eta] = K \cdot M^a$ zusammenhängt, wobei a im allgemeinen konstant ist, sich jedoch häufig auch als Funktion von M erweist. Einen ähnlichen Zusammenhang dürfen wir nun wohl auch für η' erwarten. Auch $dD/d\tau$ wird in hohem Maße von M abhängen, obwohl hier sicher auch die Gestalt der Teilchen wesentlich eingeht; aber unsere Betrachtungen gelten ja zunächst für nur ein bestimmtes System. Wir können also schreiben:

$$\eta' = K_1 \cdot M^{\alpha_1}, \quad dD/d\tau = K_2 \cdot M^{-\alpha_2}$$

das ergibt:

$$\sigma = \eta' \cdot \frac{dD}{d\tau} = K_1 K_2 \cdot M^{\alpha_1 - \alpha_2} = \gamma \cdot M^{\alpha}$$

Weiter müssen wir noch bedenken, daß für sehr kleine Molekulargewichte wieder das Verhalten des Newtonschen Lösungsmittels angenähert werden wird, d. h. für $M = 0$ wird σ wieder 1 werden. Wir können also eine Funktion der Art erwarten:

$$\sigma = 1 + \gamma \cdot M^{\alpha}$$

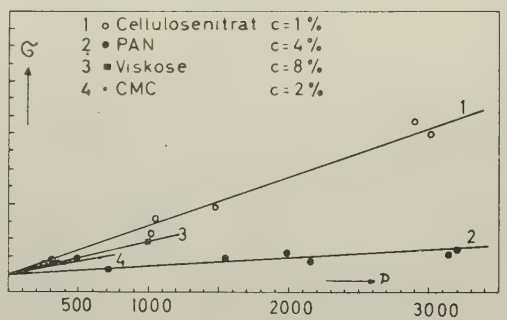


Abb. 10. σ als Funktion des Polymerisationsgrades P für Zellulosenitrat (1), Polyacrilnitril (2), Viskose (3) und Carboxymethylzellulose (4)

In Abb. 10 haben wir nun σ gegen P für 4 verschiedene Systeme aufgetragen und finden stets Gerade, die bei $M = 0$ in den Ordinatenwert $\sigma = 1$ einmünden. Das heißt nun, daß die Hochzahl α gleich 1 ist und der Zusammenhang zwischen σ und dem Molekulargewicht gegeben ist durch die Beziehung:

$$\sigma = 1 + \gamma \cdot M$$

Offenbar kommt der Wert 1 für die Hochzahl α dadurch zustande, daß die Hochzahl der Beziehung für η', nämlich α_1, um 1 größer ist als α_2, die Hochzahl für $dD/d\tau$. Dies erscheint durchaus möglich, wenn wir bedenken, daß η' recht konzentrierten Lösungen entspricht und daher α_1 ziemlich groß sein wird. Überdies steckt in η' ja auch noch der Einfluß der Konzentration drinnen, was sich so auswirken wird, daß unsere Konstante γ ebenfalls konzentrationsabhängig sein wird; doch dies soll später untersucht werden.

Es ist zu vermuten, daß nicht für alle Systeme die obige Beziehung mit $\alpha = 1$ gilt. Ferner müssen wir einräumen, daß wir hier mit ziemlichen Fehlern rechnen müssen, da nämlich die Neigung σ in der doppelt logarithmischen Darstellung an sich schon eine Größe ist, die mit beträchtlichen Unsicherheiten behaftet ist, wenn wir bedenken, daß das Aufsuchen des Wendepunktes ebenso wie das Zeichnen der Tangente visuell geschieht. Auch das graphische Bestimmen der Steigung bringt weitere Unsicherheiten. Der einzige Weg, diese Unsicherheiten zu überwinden, ist das Sammeln von recht vielen experimentellen Ergebnissen. Solange diese aber nicht eindeutig dagegen sprechen, werden wir für die Molekulargewichtsabhängigkeit der Steigung unsere oben angegebene Formel verwenden, was wir um so lieber tun, als sie sehr einfacher Natur ist und durch unsere bisherigen Arbeiten vollauf bestätigt wird.

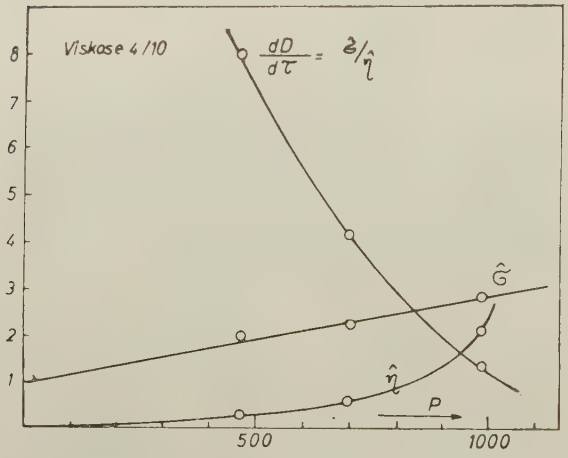


Abb. 11. Die Größen $d\hat{D}/d\tau$, $\hat{\sigma}$ und $\hat{\eta}$ als Funktion des Polymerisationsgrades P (Viskose)

In Abb. 11 haben wir noch für ein System (Viskose 4/10) die Steigung im Wendepunkt sowie ihre einzelnen Faktoren $\hat{\eta}'$ und $d\hat{D}/d\tau$ (hier wie bei allen Zeichen bedeutet das Dach, daß der betreffende Wert im Wendepunkt gemessen wurde) gegen den Polymerisationsgrad P aufgetragen. $d\hat{D}/d\tau$ kann, wie man sofort sieht, leicht als $d\hat{D}/d\tau = \hat{\sigma}/\hat{\eta}'$ berechnet werden. Man sieht, daß nur für $\hat{\sigma}$ ein einfacher Zusammenhang besteht. $\hat{\eta}'$ steigt mit steigendem Molekulargewicht rasch an, wie dies auch zu erwarten ist, da im Gegensatz zu $[\eta]$ bei η' die Konzentration so hoch ist, daß Wechselwirkungen eine bedeutende Rolle spielen. $d\hat{D}/d\tau$ nimmt mit steigendem Molekulargewicht ab. Wie wir bereits früher erwähnten, können wir $d\tau/dD$ als die Reaktion der Moleküle auf die Änderung der Schubspannung auffassen und es erscheint ziemlich sicher, daß dieser Wert mit dem Molekulargewicht stark ansteigt. Es entspricht daher ganz der Erwartung, daß die inverse Größe, nämlich $d\hat{D}/d\tau$, mit steigendem Molekulargewicht abnimmt. Die Abnahme in Abb. 11 hat leicht gekrümmten Verlauf; wir möchten aber offen lassen, ob diese Krümmung signifikant ist oder nur durch Meßfehler vorgetäuscht wird. Die doppelt logarithmische Auftragung von $d\hat{D}/d\tau$ gegen P für Zellulosenitrat und für Viskose 4/10 zeigt dagegen, daß sich hier – also für Zellulosederivate – recht gute Gerade ergeben; für Viskose treten zwar einige Abweichungen auf, doch liegen hier auch zu wenig Meßpunkte vor. Danach soll also gelten, wenn wir wieder den Kehrwert von $dD/d\tau$ betrachten:

$$d\tau/dD = K \cdot P^{\alpha_2}$$

in Übereinstimmung mit der früher angegebenen Gleichung. Für $P = 0$ ist offenbar

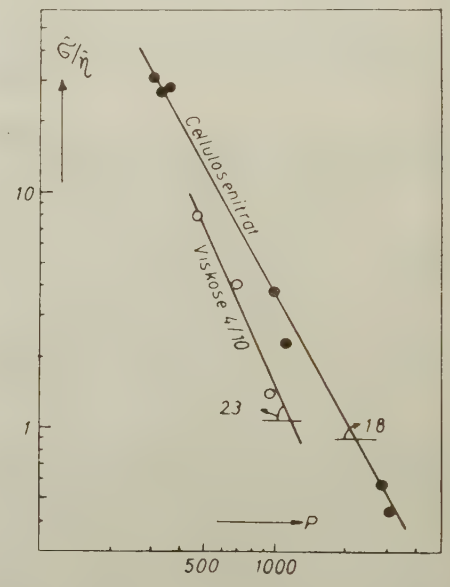


Abb. 12. Der Quotient $\hat{\sigma}/\hat{\eta}$ als Funktion des Polymerisationsgrades P (für Zellulosenitrat und Viskose)

auch $d\tau/dD$ gleich 0, da hier keine Strukturviskosität besteht. Aus Abb. 12 lesen wir ab, daß die Werte für α_2 um 2 liegen (1,8 Zellulosenitrat und 2,3 für Viskose). Es soll hier nur darauf hingewiesen werden, daß auch unsere Messungen an verdünnten Zellulosenitratlösungen ergaben, daß die Strukturviskosität dem Quadrat des Molekulargewichtes proportional ist (10).

b) Die Konzentrationsabhängigkeit

Auch die Konzentration der gemessenen Lösung geht in die Steigung der Fließkurve ein. Zunächst betrachten wir die Steigung im Wendepunkt $\hat{\sigma}$ bei konstantem Molekulargewicht. Auf Grund unserer früheren Über-

legung, daß nämlich von den beiden Faktoren von σ der Wert $dD/d\tau$ konzentrationsunabhängig sein sollte, dürfen wir erwarten, daß σ dieselbe Konzentrationsabhängigkeit zeigt wie η'. Da nun die scheinbare Viskosität wohl bis zu nicht zu hohen Konzentrationen der Konzentration proportional sein dürfte, können wir auch zwischen $\hat{\sigma}$ und c Proportionalität erwarten. Wir haben dieses Verhalten

Abb. 13. $\hat{\sigma}$ als Funktion der Konzentration für Zellulosenitrate verschiedenen Polymerisationsgrades

auch in allen untersuchten Systemen gefunden, wie wir bereits an anderer Stelle zeigten (6); die Auftragung von $\hat{\sigma}$ gegen c ergibt also Gerade. In Abb. 13 ist dies nochmals für Zellulosenitrat dargestellt. Wenn wir nun σ in seine Faktoren η' und $dD/d\tau$ aufspalten und diese ebenfalls gegen c auftragen, wie dies in Abb. 14 für Viskose gezeigt ist, so finden wir, daß zwar die Proportionalität zwischen c

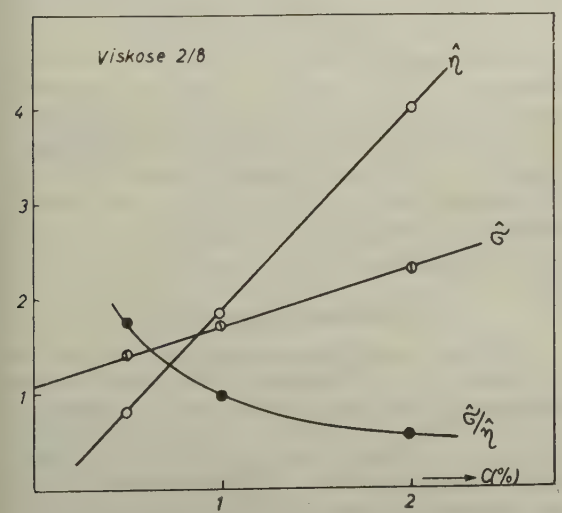


Abb. 14. Die Größen $\hat{\sigma}$, $\hat{\eta}$ und $\hat{\sigma}/\hat{\eta}$ als Funktion der Konzentration (für Viskose)

und η' gilt, jedoch $dD/d\tau$ zeigt einen starken Gang mit c und ist keineswegs konzentrationsunabhängig. Dies ist auch nicht weiter verwunderlich, da ja $dD/d\tau$ nur dann unabhängig von der Konzentration sein kann, wenn die Addidivität der Einzelviskositäten streng gilt, und das ist bei unseren doch ziemlich konzentrierten Lösungen gewiß nicht mehr der Fall. Wir werden daher die Konzentrationsabhängigkeit von σ neu durchdiskutieren müssen.

Zunächst sehen wir sofort ein, daß für die Konzentration $c = 0$ die Steigung der Fließkurve die des Newtonschen Lösungsmittels wird, nämlich 1. Es gilt also:

$$\sigma = 1 + \beta \cdot c .$$

Tatsächlich ersehen wir auch aus Abb. 13 und 14, daß σ für $c = 0$ beim Wert $\sigma = 1$ in die Abszisse einmündet; die beobachteten Abweichungen gehen auf Kosten der unvermeidlichen Fehler bei der graphischen Bestimmung der Neigung. Für η' werden wir eine ähnliche Beziehung annehmen können. Für $c = 0$ wird η' übergehen in die Viskosität des Lösungsmittels η_{LM}, es gilt also:

$$\eta' = \eta_{LM} + \xi \cdot c .$$

Da η_{LM} bei unseren Systemen meist um einen Faktor von etwa 100 kleiner ist als η', dürfen wir es neben η' praktisch vernachlässigen, tatsächlich sehen wir auch in Abb. 14, daß die η'-Gerade in den Abszissenwert 0 einzumünden scheint. Wenn wir nun die beiden oben gewonnenen Beziehungen in unser σ einsetzen, so können wir uns daraus $dD/d\tau$ ausrechnen zu:

$$\frac{dD}{d\tau} = \frac{1 + \beta \cdot c}{\eta_{LM} + \xi \cdot c} .$$

Treffen wir jetzt die oben diskutierte Vereinfachung, daß wir η_{LM} neben η' vernachlässigen, so vereinfacht sich dieser Ausdruck zu:

$$\frac{dD}{d\tau} = \frac{1}{\xi \cdot c} + \frac{\beta}{\xi} = \frac{A}{c} + B .$$

Wenn wir nun $dD/d\tau$ gegen $1/c$ auftragen, so sollten wir, wenn unsere Überlegungen stimmen, eine Gerade erhalten. In Abb. 15 haben wir die Daten für Viskose derart aufgetragen; wir sehen, daß unsere Erwartungen tatsächlich eintreffen, so daß wir unsere Überlegungen für plausibel halten dürfen. Auch die Tatsache, daß $dD/d\tau$ (die Reaktion des Moleküls auf die Schubspannungsänderung) mit steigender Konzentration zunimmt, entspricht der Erwartung.

Somit können wir also für den Zusammenhang zwischen σ und c schreiben:

$$\sigma - 1 = \beta \cdot c,$$

d. h. $\sigma - 1$ ist der Konzentration proportional. Allerdings gilt diese Beziehung nur dann, wenn das Molekulargewicht konstant gehalten wird, da wir schon früher gesehen haben, wie sehr M auch in die Steigung der Fließkurve eingeht. β ist also eine Funktion des Molekulargewichtes und wir müssen schreiben

$$\sigma - 1 = \beta(M) \cdot c.$$

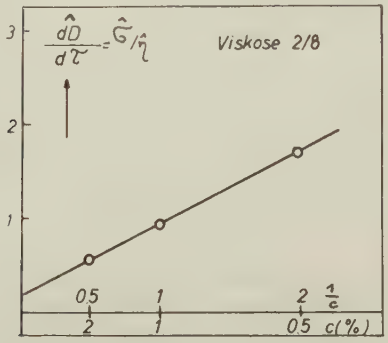


Abb. 15. $d\hat{D}/d\tau$ als Funktion von $1/c$ an Viskose

Nun haben wir bereits früher den Zusammenhang zwischen σ und M untersucht und dafür die Beziehung

$$\sigma = 1 + \gamma \cdot M$$

gefunden. Wir können diese beiden Formeln zu einer einzigen Gleichung vereinen. Es gelten die beiden Beziehungen:

$$\sigma - 1 = \beta(M) \cdot c\,; \quad \sigma - 1 = \gamma(c) \cdot M\,.$$

Setzt man sie gleich, so erhält man:

$$\gamma(c) = \beta(M) \cdot c/M\,.$$

Wir müssen also herausfinden, welcher Art die Funktion $\beta(M)$ ist, doch steht zu vermuten, daß es eine einfache Proportionalität sein wird, da ja auch $\sigma - 1$ dem Molekulargewicht proportional ist. Doch ist diese Frage auch der experimentellen Überprüfung zugänglich. Wir haben daher in Abb. 16 für verschiedene Systeme β als Funktion von M aufgetragen, wie man sieht, ergeben sich Gerade durch den Ursprung.

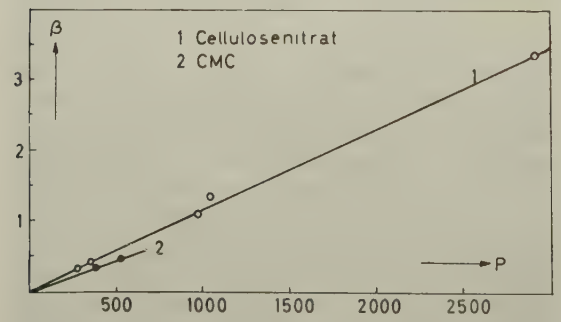


Abb. 16. β als Funktion des Polymerisationsgrades P für Zellulosenitrat (1) und Carboxymethylzellulose (2)

Die Funktion $\beta(M)$ heißt also:

$$\beta(M) = \beta' \cdot M\,.$$

Damit ist nun grundsätzlich alles gewonnen, denn wir können nun sofort ausrechnen:

$$\gamma(c) = \beta' \cdot M \cdot c/M = \beta' \cdot c$$

und somit wird unsere Gesamtbeziehung:

$$\sigma - 1 = \beta' \cdot M \cdot c.$$

Eine Überprüfung ist noch möglich mit der Beziehung

$$\gamma(c) = \beta' \cdot c.$$

Wir haben in Abb. 17 γ als Funktion von c aufgetragen und finden, mit genügender Genauigkeit, eine Gerade durch den Ursprung; im Hinblick auf die Schwankungen der Meßwerte muß man wieder bedenken, was wir früher über das Arbeiten mit der Steigung gesagt haben. Für die Konzentration $c = 1$ werden also γ und β' identisch und die obige Beziehung wird konzentrationsunabhängig. Wir können das Steigungsmaß $\sigma - 1$ durch Division durch c auf die Konzentration $c = 1$ reduzieren, und dieses reduzierte Steigungsmaß ist dann nur mehr vom Molekulargewicht abhängig.

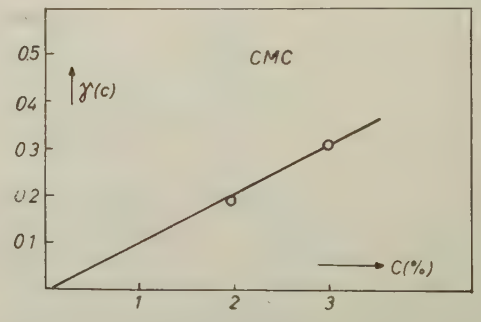


Abb. 17. Die Größe γ als Funktion von c für Carboxymethylzellulose

Zusammenfassung

Nach einer kurzen Besprechung älterer Versuche zur Interpretation der Fließkurve werden empirische Beziehungen für den Wendepunkt $\hat{D}$ und die Steigung σ der Fließkurve gewonnen und experimentell belegt. Zunächst wird gezeigt, daß zwischen dem „kritischen Geschwindigkeitsgefälle" $\hat{D}$ und dem Molekularegwicht der Zusammenhang $\hat{D} = a \cdot M^{-b}$ besteht, wobei a temperaturabhängig ist nach $a = a' \cdot e^{u/T}$. Die Steigung σ hängt mit der Lösungskonzentration c zusammen nach

$\sigma - 1 = \beta(M) \cdot c$. Die Funktion $\beta(M)$ muß experimentell ermittelt werden, bei Zellulosederivaten nimmt sie die Form einer linearen Proportionalität $\beta' \cdot M$ an. Die gefundenen Zusammenhänge werden diskutiert und ihre physikalische Bedeutung besprochen.

Schrifttum

38) Schurz, J. und R. Bartunek, Das Papier **10**, 97 (1956).
39) Philippoff, W., Ber. **70**, 827 (1937).
40) Edelmann, K., Faserforschg. Textilchem. **5**, 59 (1954).
41) Umstätter, H., Z. Elektrochem. **54**, 374 (1950); Kolloid-Z. **116**, 18 (1950).
42) Umstätter, H., Kolloid-Z. **139**, 120 (1954). – Edelmann, K., Faserforschg. Textiltechn. **5**, 325 (1954).
43) Kast, W., Forschungsberichte des Wirtschafts- und Verkehrsministeriums Nordrhein-Westfalen Nr. 93.
44) Schurz, J., Kolloid-Z. **138**, 149 (1954); **147**, 57 (1956). – Schurz, J. und H. Streitzig, Mh. Chem. **87**, 632 (1956). – Schurz, J., Öst. Chem. Ztg. **55**, 301 (1954).
45) Schurz, J., Kolloid-Z. **138**, 149 (1954).
46) Kratky, O. und H. Sembach, Makromol. Chem. **18/19**, 463 (1956).
47) Schurz, J. und H. Streitzig, Mh. Chem. **87**, 632 (1956).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz (Österreich)

Empirische Zusammenhänge zwischen den Fließkurven hochmolekularer Lösungen und den Eigenschaften der gelösten Moleküle. Teil III

Von J. Schurz

Mit 5 Abbildungen und 1 Tabelle

(Eingegangen am 8. Februar 1957)

Fließkurve und Polydispersität

1. Einleitung. Ältere Versuche

Schon sehr früh erkannte man, daß die Polydispersität in der Fließkurve enthalten ist. Bevor wir auf die Möglichkeiten eingehen, sie auf diese Weise zu ermitteln, sollen kurz einige Grundlagen erwähnt werden.

Bekanntlich sind die makromolekularen Stoffe nicht einheitlich, sondern polymerhomologe Gemische, d. h. Gemische von chemisch einheitlichen Stoffen verschiedenen Molekulargewichtes. Man muß daher zunächst zu ihrer Beschreibung ein mittleres Molekulargewicht angeben, wobei die Art der Mittelwertsbildung von der Meßmethode abhängt. Allgemein kann man, wie Meyerhoff (48) zeigte, das mittlere Molekulargewicht hinschreiben als:

$$\overline{M}_\beta = \frac{\Sigma_i M_i^\beta c_i}{\Sigma_i M_i^{\beta-1} c_i} .$$

c_i: Konzentrationsanteil der Substanz M_i.

Für die verschiedenen Mittelwerte ergibt sich dann der Wert β zu:

Zahlenmittel $\overline{M}_n$: $\beta = 0$,
Gewichtsmittel $\overline{M}_w$: $\beta = 1$,
Z-Mittel (aus UZ) $\overline{M}_z$: $\beta = 2$.

Während diese Mittelwerte streng theoretisch definiert sind, ist der Ausdruck, den man gewöhnlich für das sogenannte Viskositätsmittel hinschreibt:

$$\overline{M}_\eta = \left\{ \frac{\Sigma_i M_i^a c_i}{\Sigma c_i} \right\}^{\frac{1}{a}}$$

a: Hochzahl aus der Staudinger-Mark-Houwink-Gleichung,

nur eine Approximation und daher nicht ganz unabhängig von der Polydispersität.

Es ist klar, daß bei bestehender Polydispersität die einzelnen Mittelwerte sich um so mehr unterscheiden werden, je uneinheitlicher die Substanz ist, d. h. je größer der Bereich der vorkommenden Molekulargewichte ist. Es liegt daher auf der Hand, als Maß für die Uneinheitlichkeit das Verhältnis zweier verschiedener Mittelwerte einzuführen, wie dies z. B. Schulz (49) mit seiner Uneinheitlichkeit U getan hat, die definiert ist als:

$$U = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 .$$

Die einzelnen Mittelwerte selbst sagen uns dagegen nichts aus über die Polydispersität. Wohl aber hat man schon lange bemerkt, daß die Fließkurven um so flacher werden, je uneinheitlicher ein Stoff ist (39). Daher suchte man nach einem Parameter, mit dem man dieses Flachsein der Fließkurve quantitativ beschreiben könnte. Offensichtlich wäre ein solcher sofort gefunden, wenn es gelänge, die Fließkurve als eine Gerade darzustellen; deren Neigung wäre dann das gewünschte Maß. Von solchen Versuchen sind vor allem die Studien Meskats (5) und Umstätter-Edelmanns (40) zu nennen, die auf Grund ihrer Näherungen, die wir bereits besprochen haben, Parameter für die Polydispersität ableiten.

Meskat trägt bekanntlich $\log \eta$ gegen τ auf und bekommt – innerhalb bestimmter Grenzen – Gerade bzw. geknickte Gerade. Er konnte nun mittels Fraktionierungen an Zellulose in Cuoxam zeigen, daß zwischen der Neigung der Geraden, also dem Wert $d \log \eta / d\tau = (1/\eta) \cdot d\eta/d\tau$ und der Verteilungsbreite tatsächlich ein quantitativer Zusammenhang besteht. Allerdings kommt Meskat zum Schluß, daß eine Größe allein nicht ausreicht, um eine Fließkurve zu beschreiben, und er wendet daher neuerdings den Knickpunkten seiner Geraden mehr Augenmerk zu.

Ein Nachteil dieser Methode ist die Tatsache, daß in die Neigung der $\log \eta/\tau$-Geraden auch die Konzentration und der Polymerisationsgrad mit besonders großem Gewicht eingehen, so daß man diese beiden Größen konstant halten muß. Dieser Nachteil ist eliminiert bei der Umstätter-Näherung, da bei dieser die Werte η_0 und η_∞ gewissermaßen als Einheit des Maßstabes verwendet werden, wodurch die Darstellung unabhängig von Konzentration und Polymerisationsgrad

wird. Seine Geraden, die er durch Auftragen von $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$ gegen $\ln D$ in einem Summenwahrscheinlichkeitsnetz erhält, zeigen also eine Neigung, die von Konzentration und Polymerisationsgrad nicht mehr beeinflußt ist und daher ein brauchbares Maß für die Polydispersität sein sollte. Er definiert die Steigung, ausgedrückt in Dezibel, als Uneinheitlichkeit U (40). Leider sind noch keine direkten Vergleiche mit fraktioniertem System ausgeführt worden, von Edelmann durchgeführte Gegenüberstellungen mit der Schulzschen Uneinheitlichkeit scheinen für die Methode zu sprechen.

Wenn man aber genauere Information über die Polydispersität will, so reichen einzelne Parameter nicht aus. Die Polydispersität kann nämlich exakt nur durch die Verteilungskurve beschrieben werden, die die graphische Darstellung der Verteilungsfunktion ist. Nach Schulz (50) unterscheidet man hierbei folgende Funktionen:

Die integrale Massenverteilungsfunktion $I(P)$ gibt an, wieviel Gramm Substanz vom Polymerisationsgrad 1 bis P in einem Gramm Ausgangssubstanz enthalten sind.

Die differentielle Massenverteilungsfunktion $H(P)$ gibt an, wieviel Gramm Substanz vom Polymerisationsgrad P in einem Gramm Ausgangssubstanz enthalten sind.

Die Häufigkeitsverteilungsfunktion $h(P)$ gibt an, wieviele Mole vom Polymerisationsgrad P in einem Grundmol der Ausgangssubstanz enthalten sind.

Diese verschiedenen Funktionen hängen zusammen durch folgende Beziehungen:

$$I(P) = \int P \cdot h(P) dP = \int H(P) dP$$
$$H(P) = P \cdot h(P).$$

Erschöpfende Auskunft über die Verteilung wird man also nur dann erhalten, wenn es gelingt, eine dieser Verteilungsfunktionen aus Meßwerten zu ermitteln. So liefert z. B. die fraktionierte Fällung die integrale Verteilungsfunktion $I(P)$, die Trübungstitration ebenfalls eine Kurve, die der integralen Verteilungsfunktion symbat geht. Unsere Aufgabe ist es daher, zu untersuchen, ob wir auch aus der Fließkurve eine brauchbare Funktion entnehmen können.

2. *Die PD-Kennkurven*

Die strukturviskosen Eigenschaften einer Substanz hängen von der Größe und Gestalt der Moleküle ab; betrachten wir also ein vorgegebenes System, so wird die Größe der Moleküle, d. h. das Molekulargewicht, ein maßgebender Faktor sein. Und zwar derart, daß das Geschwindigkeitsgefälle, bei dem das Molekül beginnt, strukturviskos zu sein, um so geringer ist, je größer das betreffende Molekül ist. Jeder Molekülgröße können wir also ein Geschwindigkeitsgefälle zuordnen, bei dem es zur Strukturviskosität beizutragen beginnt (51). Wenn wir die Fließkurve unter diesen Gesichtspunkten betrachten, so sehen wir ein, daß jedem Punkt auf ihr, d. h. jedem Wert des Geschwindigkeitsgefälles, ein Wert des Molekulargewichtes entspricht; nämlich jener, der bei dem betreffenden Geschwindigkeitsgefälle erstmalig Strukturviskosität zeigt. Daher werden also in jedem Punkt der Fließkurve alle jene Moleküle zur Strukturviskosität beitragen, deren Molekulargewicht gleich oder größer als das Molekulargewicht ist, welches dem Geschwindigkeitsgefälle in jenem Punkt der Fließkurve entspricht. Das heißt aber nichts anderes, als daß wir die Fließkurve als eine integrale Verteilungskurve auffassen müssen. Offenbar wird dem Wert von D, in dem die Strukturviskosität einsetzt, also η_0 in den Bereich anormaler Viskosität übergeht, das größte vorhandene Molekül entsprechen, dem Übergang zu η_∞ dagegen das kleinste. Dieser letzte Satz bedarf allerdings insofern einer Erweiterung, als der Übergangspunkt der Fließkurve in η_∞ dem kleinsten Molekül entspricht, das Strukturviskosität zeigt; denn offensichtlich werden sich Moleküle, die zu klein sind, um anormales Viskositätsverhalten zu zeigen, in der Fließkurve überhaupt nicht bemerkbar machen. Der Übergang von η_0 zu η_∞ wird nun auf einen um so engeren Bereich (in D) erfolgen, je einheitlicher die Substanz ist: die Fließkurven von stark polydispersen Substanzen sind erfahrungsgemäß flacher als die einheitlicheren Substanzen. Leider war es bisher noch nicht möglich, die Fließkurve einer streng einheitlichen Substanz aufzunehmen, so wichtig dies auch wäre, da man dann aus den Abweichungen eines gegebenen Systems von dieser einheitlichen Fließkurve direkt die Polydispersität ermitteln könnte.

Wir haben also die Fließkurve ihrer Natur nach als eine integrale Verteilungskurve erkannt, wobei jedem Wert des Geschwindigkeitsgefälles ein bestimmter Wert des Molekulargewichtes entspricht. Wir haben schon früher ausgeführt, daß die Fließkurve sich aus 3 Funktionen zusammensetzt, nämlich der Fließkurve des Einzelteilchens, der Statistik des Fadenmoleküls und der Polydispersität. Nun haben wir mehrere Anzeichen dafür, daß hier der dritte Effekt, nämlich die Polydispersität, die bestimmende Rolle spielt und durch die beiden anderen Effekte nur gewissermaßen „verschmiert" wird. Unter dieser Voraussetzung erscheint

es erfolgversprechend, aus der Fließkurve eine Molekül-Verteilungskurve zu ermitteln. Zu dem Zweck müssen wir nur Wege finden, aus dem Geschwindigkeitsgefälle das dazugehörige Molekulargewicht zu errechnen und aus einer anderen Größe die relative Konzentration der betreffenden Moleküle im polymerhomologen Gemisch zu ermitteln.

Praktisch ist es kaum möglich, mit nicht logarithmischen Fließkurven zu arbeiten, da der zu erfassende Bereich viel zu groß ist, im allgemeinen bekanntlich etwa 4—5 Zehnerpotenzen. Deshalb hat es sich auch eingebürgert, die doppelt logarithmische Darstellung anzuwenden, die vor allem Philippoff in weitestem Maße in die Literatur eingeführt hat.

Auf Grund der Ergebnisse, die wir bei der Interpretation der doppelt logarithmischen Fließkurven gewonnen und oben beschrieben haben, können wir nun darangehen, aus ihnen die Polydispersität zu ermitteln. Da infolge der verschiedenen Effekte, die in der Fließkurve stecken, wohl schwerlich je eine exakte Verteilungskurve gewonnen werden kann, wollen wir die Kurven, die wir gewinnen, als „*PD*-Kennkurven" bezeichnen. Von den *PD*-Kennkurven können wir aussagen, daß sie mehr oder weniger genau den Verteilungskurven symbat gehen; und zwar den differentiellen Massenverteilungskurven.

Zunächst wissen wir, daß jedem D nach der Beziehung $D = a \cdot M^{-b}$ ein Molekulargewicht entspricht, d. h. wir können die Ordinate der Fließkurve mittels der von uns gegebenen Umrechnungskurven direkt in Molekulargewichten oder Polymerisationsgraden angeben. Ferner gibt uns, wie wir gesehen haben, die Neigung der Fließkurve ein Maß für die Konzentration nach der Beziehung

$$\sigma - 1 = \beta \cdot c .$$

Nun können wir die Sache so auffassen, daß in jedem Punkt der Fließkurve aus dem dazugehörigen D das entsprechende Molekulargewicht berechnet werden kann und aus der Steigung in dem Punkt die Konzentration der betreffenden Moleküle. Einem Punkt i entspricht also nach $D_i = a \cdot M_i^{-b}$ das Molekulargewicht M_i.

Nun können wir in unserer Beziehung zwischen σ und c den Wert c als Konzentration der i-ten Molekülsorte auffassen, wir schreiben dafür:

$$\sigma_i - 1 = \beta \cdot c_i .$$

Der Zusammenhang zwischen c_i und der Konzentration der untersuchten Lösung c ist uns gegeben durch den Gewichtsanteil der i-ten Molekülsorte, den wir h_i nennen wollen, also:

$$c_i = h_i \cdot c .$$

Unser h_i entspricht der Funktion $H(P)$ von Schulz, und h_i als Funktion von M_i ist nun das, was wir wollen, nämlich die differentielle Massenverteilung. Es gilt nun, h_i aus den rheologischen Meßdaten zu gewinnen.

Durch Einsetzen erhalten wir:

$$\sigma_i - 1 = \beta \cdot h_i \cdot c$$

und daher (wenn wir nun den Index i wieder weglassen):

$$h = (\sigma - 1)/\beta \cdot c .$$

Da c, die Konzentration der Lösung, konstant ist, brauchen wir also zunächst nur $\sigma - 1$ gegen M aufzutragen und erhalten damit schon eine Kurve, die der differentiellen Massenverteilung symbat geht.

Nun steckt allerdings in der Konstanten β aus der Beziehung $\sigma - 1 = \beta \cdot c$ noch die Molekulargewichtsabhängigkeit von σ drinnen. Da ja σ auch mit steigendem Molekulargewicht wächst, werden die Werte bei höherem M, also kleinerem D, zu groß erscheinen, und die Kurve wird verzerrt. Nun ist es uns, wie früher gezeigt wurde, zwar möglich gewesen, für unsere untersuchten Systeme einen einfachen Zusammenhang zwischen β und M aufzufinden, doch ist es nicht sicher, ob dieser Zusammenhang überall gilt, und bei den Schwankungsmöglichkeiten, die wir einräumen müssen, können wir auch nicht sicher entscheiden, ob es sich nicht nur um eine Näherung handelt, deren Brauchbarkeit natürlich auf die Systeme beschränkt wäre, für die sie experimentell erwiesen ist. Wir wollen daher zunächst die Berücksichtigung der Molekulargewichtsabhängigkeit von σ ganz allgemein entwickeln für eine beliebige Funktion $\sigma = \sigma(M)$, die uns entweder graphisch oder analytisch gegeben sein kann; dann werden wir unsere Spezialbeziehung für $\sigma(M)$ einsetzen.

Zunächst gilt

$$\sigma = 1 + \beta \cdot c$$

und ebenso

$$\sigma = \sigma(M) ,$$

also können wir schreiben:

$$\sigma(M) = 1 + \beta \cdot c ,$$

wobei c die Lösungskonzentration, also ein konstanter Wert ist, da natürlich alle Messungen an derselben Konzentration gemacht werden. Wir errechnen aus der obigen Formel β zu:

$$\beta = \frac{\sigma(M) - 1}{c} .$$

Andererseits können wir auch für die Konzentration c_i der i-ten Molekülsorte im polymerhomologen Gemisch eine analoge Formel annehmen, aus der wir uns ebenfalls β ausrechnen können:

$$\beta = \frac{\sigma - 1}{c_i},$$

oder, mit $c_i = h \cdot c$:

$$\beta = \frac{\sigma - 1}{h \cdot c},$$

so daß wir schließlich erhalten:

$$h = \frac{\sigma - 1}{\sigma(M) - 1}.$$

Die Werte von $\sigma(M)$ könnte man nun z. B. aus den experimentell gefundenen Kurven entnehmen, wenn sich kein rechnerischer Zusammenhang fassen läßt. Existiert ein solcher, so braucht er nur für $\sigma(M)$ eingesetzt zu werden. Dies wollen wir nun für unseren Fall tun.

Wir haben früher gefunden, daß der Zusammenhang gilt $\beta = \beta' \cdot M$, daher ist σ als Funktion von M gegeben als:

$$\sigma(M) = 1 + \beta' \cdot M \cdot c.$$

Setzen wir nun dies oben ein, so erhalten wir schließlich für den Gewichtsanteil h:

$$h = \frac{\sigma - 1}{\beta' \cdot M \cdot c}.$$

Da wir uns vorderhand mit Relativwerten als Ordinaten zufriedengeben, können wir die beiden Konstanten β' und c ruhig zu h dazunehmen und so den Ausdruck $(\sigma - 1)/M$ als Maß für den Gewichtsanteil der betreffenden Molekülsorte verwenden. Wir werden also die Größe $(\sigma - 1)/M$ als Ordinate gegen M als Abszisse auftragen, wobei M aus dem D-Wert berechnet wird, der dem betreffenden σ entspricht. Sollte sich durch diese Prozedur die Lage des Maximums verschieben, was besonders bei höherer Lösungskonzentration öfters der Fall ist, so ist die Abszisse ebenfalls in einer solchen Weise zu verschieben, daß das Maximum wieder dem ursprünglichen Wert von M entspricht. Diese Prozedur ist deshalb notwendig, weil ja die Eichung empirisch an der verzerrten Kurve durchgeführt wurde.

Wir wollen diese Berücksichtigung des Molekulargewichtes als die „Entzerrung" der PD-Kennkurven bezeichnen, nach unseren Erwartungen sollte sie vor allem die Gewichtsanteile bei höheren M-Werten herabsetzen. Von diesen entzerrten PD-Kennkurven nehmen wir an, daß sie den differentiellen Massenverteilungskurven symbat gehen. Dies gilt es nun experimentell zu beweisen.

Die Ordinaten von verschiedenen PD-Kennkurven können wir zunächst nicht ohne weiteres vergleichen, doch ist eine zweckmäßige Normierung leicht möglich, indem man sämtliche Ordinatenwerte [also $(\sigma - 1)/M$] durch den entsprechenden Wert im Maximum (bei $\hat{D}$) dividiert. Dadurch erreicht man, daß die Ordinate im Maximum 1 wird und sämtliche anderen Ordinatenwerte uns Gewichtsanteile ausgedrückt als Bruchteile des Gewichtsanteils im Maximum liefern (Multiplikation mit 100 würde den Wert in Prozent ergeben). Wir betrachten also den Ausdruck h/h_m, wobei h_m das maximale h ist. Diesen Vorgang wollen wir „auf 1 normieren" nennen.

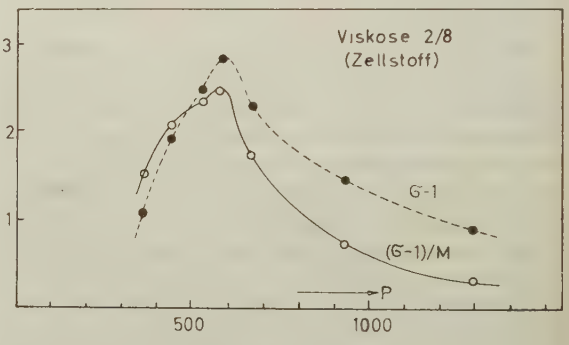


Abb. 1. PD-Kennkurven eines Zellstoffes (entzerrt und unentzerrt).

Abb. 1 zeigt uns zunächst die PD-Kennkurve, die wir von einem Fichten-Sulfitzellstoff aufnahmen (über eine Viskose mit der Zusammensetzung 2% Zellulose und 8% NaOH). Wir haben in dieser Darstellung auch den Einfluß der Korrektur für die Molekulargewichtsabhängigkeit eingezeichnet, indem wir sowohl $\sigma - 1$ als auch den Ausdruck $(\sigma - 1)/P$ gegen den Polymerisationsgrad P, den wir hier besser statt M verwenden, aufgetragen haben. Wie man sieht, bewirkt die Korrektur ein Absinken der Ordinatenwerte bei hohen Werten von P; doch ist, allgemein gesehen, der Einfluß der Korrektur eigentlich recht gering. Sämtliche hier wesentliche Werte sind in Tab. 1 übersichtlich angeführt.

Tabelle 1
Zellstoff Viskose 2/8

$\hat{D}$	P	σ	$\sigma - 1$	$\frac{\sigma - 1}{P} \sim h$	h/hm
$2 \cdot 10^2$	1300	1,46	0,46	$0{,}35 \cdot 10^{-3}$	0,14
$1 \cdot 10^3$	930	1,73	0,73	$0{,}79 \cdot 10^{-3}$	0,32
$5 \cdot 10^3$	670	2,15	1,15	$1{,}72 \cdot 10^{-3}$	0,7
$1 \cdot 10^4$	580	2,42	1,42	$2{,}45 \cdot 10^{-3}$	1,0
$1{,}7 \cdot 10^4$	530	2,25	1,25	$2{,}36 \cdot 10^{-3}$	0,97
$4 \cdot 10^4$	440	1,97	0,97	$2{,}2 \cdot 10^{-3}$	0,90
$1 \cdot 10^5$	360	1,54	0,54	$1{,}5 \cdot 10^{-3}$	0,61

Da für diesen Zellstoff auch die Verteilungskurve, wie sie durch fraktionierte Fällung des Nitrats erhalten wurde, vorlag, haben wir diese in Form der differentiellen Massenverteilungskurve mit unserer *PD*-Kennkurve verglichen, indem wir die Ordinaten beider

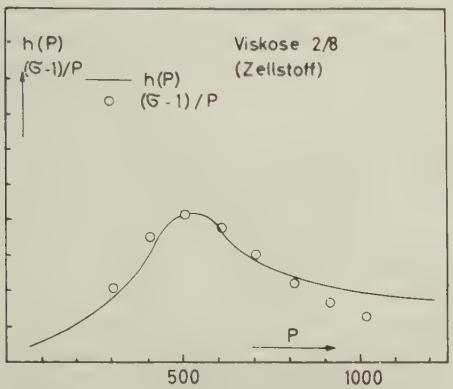


Abb. 2. Differentielle Massenverteilungskurve und *PD*-Kennkurve eines Zellstoffes (an Nitrat)

Darstellungen normierten und beide Kurven in Abb. 2 einzeichneten; die ausgezogene Kurve stellt die aus der fraktionierten Fällung erhaltene differentielle Massenverteilungskurve dar, die einzelnen Punkte bilden die *PD*-Kennkurve. Wie man sieht, ist unsere Behauptung, daß beide Kurven einander symbat gehen, in ausgezeichneter Weise erfüllt. Leider versagt die *PD*-Kennkurve bei geringen Polymerisationsgraden, weshalb die Kurve in dieser Richtung unvollständig ist. Die Abweichung bei hohen Polymerisationsgraden könnte einerseits auf die Unsicherheit in der Bestimmung der Neigung der Fließkurve zurückzuführen sein, sobald diese sich dem Wert 1 nähert. Es ist aber auch durchaus möglich, daß die Fraktionierkurve hier unrichtig ist, denn die Anteile mit hohem Polymerisationsgrad fallen bekanntlich bei der Fraktionierung zuerst aus, und jeder Experimentator weiß, wie schwer es ist, dabei ein Mitreißen von kurzkettigen Anteilen zu vermeiden. Diese würden sich dann zwar wenig im mittleren Polymerisationsgrad der Fraktion, doch beträchtlich in ihrem Massenanteil bemerkbar machen, so daß bei hohen Polymerisationsgraden zu hohe Massenanteile vorgetäuscht werden. In diesem Sinne ist aber die Abweichung unserer Kurve.

Leider sind wir noch nicht in der Lage, weitere direkte Vergleiche von *PD*-Kennkurven mit Fraktionierkurven durchzuführen, da bekanntlich die Ausführung einer fraktionierten Fällung eine ungemein zeitraubende Arbeit ist, doch werden derartige Vergleiche noch nachgetragen werden.

Weiter war zu prüfen, ob die *PD*-Kennkurve unabhängig vom System sei, an dem die Messung durchgeführt wurde. Wir haben daher eine Zellwolle einmal zu einer Viskose

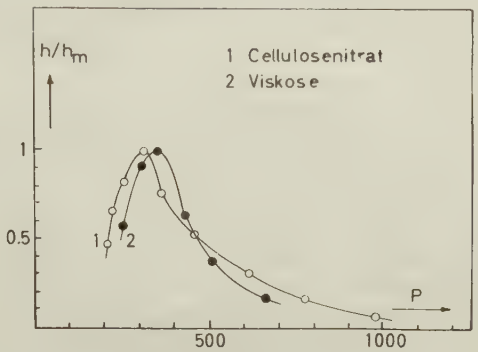


Abb. 3. *PD*-Kennkurven einer Zellwolle als Nitrat und als Viskose

von 2% Zellulose und 8% NaOH verarbeitet und ihre Fließkurve aufgenommen und ein zweites Mal daraus das Nitrat hergestellt, in Butylazetat gelöst und wieder die Fließkurve bestimmt. Aus beiden Fließkurven wurden sodann die *PD*-Kennkurven (auf 1 normiert) gewonnen, welche in Abb. 3 gemeinsam eingetragen sind. Zunächst fällt auf, daß der mittlere Polymerisationsgrad beim Nitrat etwas niedriger ist, die Änderung liegt zwar knapp an der Fehlergrenze, doch könnte sie auf einen geringen, bei der Nitrierung erfolgten Abbau hinweisen. Ferner aber sehen wir, daß die Form der *PD*-Kennkurven in der Höhe des Maximums in beiden Fällen recht genau übereinstimmt, woraus wir schließen können, daß die Art des Systems, d. h. die Art des Derivates und das Lösungsmittel, die *PD*-Kennkurve nicht beeinflussen. Dies gilt natürlich nur unter der Voraussetzung, daß bei der Herstellung des be-

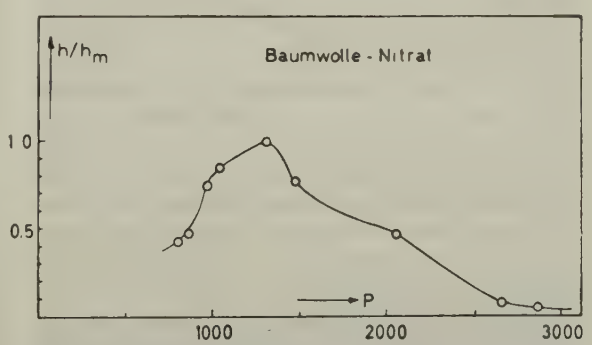


Abb. 4. *PD*-Kennkurve einer nitrierten Baumwolle

treffenden Derivates die molekulare Verteilung nicht geändert wurde.

Abb. 4 zeigt schließlich noch die *PD*-Kennkurve einer Baumwolle, die aus der Fließkurve des entsprechenden Nitrates gewonnen wurde. Die Kurvenform entspricht im allgemeinen dem, was wir von der Polydispersität der Baumwolle wissen, wenn man auch beim Betrachten von Abb. 4 durchaus den Eindruck hat, daß viele Einzelheiten fehlen.

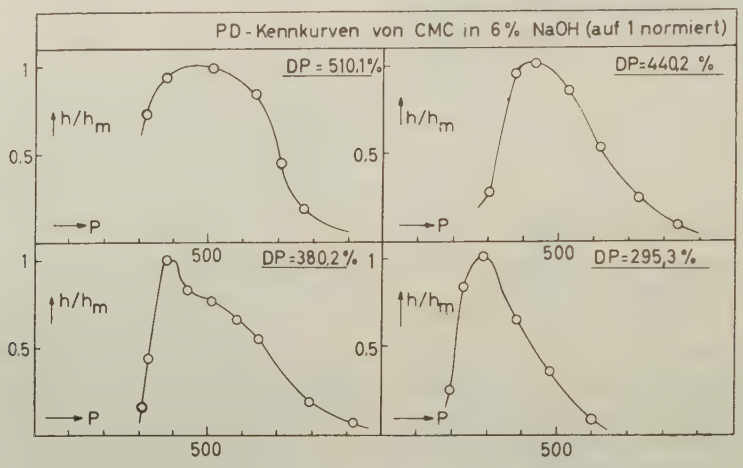


Abb. 5. *PD*-Kennkurven von verschiedenen Carboxymethylzellulosen

Schließlich haben wir auch noch die Fließkurven von 4 verschiedenen Carboxymethylzellulosen in 6% NaOH aufgenommen. Daraus wurden ebenfalls die *PD*-Kennkurven ermittelt, wie sie in Abb. 5 gezeigt sind. Man sieht deutlich, daß sich die einzelnen Proben in bezug auf die molekulare Verteilung unterscheiden, allerdings kann man auch feststellen, wie bei kleineren Werten von P die *PD*-Kennkurven ungenau werden. Sie scheinen nämlich sehr steil abzufallen, doch ist dies nur darauf zurückzuführen, daß diese kleinen Moleküle eben zur Strukturviskosität nicht mehr beitragen. Im allgemeinen können wir sagen, daß die *PD*-Kennkurven unterhalb von Polymerisationsgraden von 200—300 nicht mehr signifikant sind. Es hat daher keinen Sinn, sie unterhalb dieser Werte noch zu zeichnen. Um in dieser Richtung weiter vorzudringen, wäre es notwendig, noch höhere Schubspannungen anzuwenden, was aus verschiedenen Gründen im Augenblick nicht gut möglich erscheint. Überdies wäre auch der Erfolg dieser Maßnahme keineswegs sicher.

Endlich sollen nun noch die Anwendbarkeit und die Fehler der *PD*-Kennkurven diskutiert werden. Wie bereits betont, gehen die *PD*-Kennkurven den differentiellen Massenverteilungskurven symbat, und zwar zunächst bis zu Polymerisationsgraden von 200—300; darunter werden sie sinnlos. Nun ist zweifellos auch die Entzerrung durch Berücksichtigung des Molekulargewichtseinflusses noch nicht ganz einwandfrei. Unsere Überlegung ging von der Voraussetzung aus, daß die Beziehung

$$\sigma - 1 = \beta \cdot c$$

sowohl für die Lösungskonzentration als auch für die Konzentration c_i des i-ten Moleküls im polymerhomologen Gemisch gilt und daß darüber hinaus auch β für beide Fälle dasselbe ist. Das braucht nun nicht der Fall sein, doch kann man die letztere Fehlermöglichkeit durch Anpassung der Konstanten β berücksichtigen, so daß sie nicht ins Gewicht fällt, da wir auf die Ordinate ohnehin nur Relativwerte auftragen. Ferner muß man die möglichen Fehler in der Funktion $\sigma = \sigma(M)$ bedenken, wie wir sie früher dargestellt haben. Die Gewinnung dieser Funktion erfordert sehr viele Messungen an genau definierten Substanzen, deshalb ist es auch durchaus möglich, daß weitere Nachprüfungen die gezeigten Kurven modifizieren werden: dies würde unter Umständen eine weitere Verbesserung der *PD*-Kennkurven bringen. Bei der Konstruktion werden besonders die graphischen Ermittlungen der Steigungsmaße (graphische Differentiation) manchen Fehler bringen, um so mehr, als auch das Legen der Fließkurve durch die im Strukturviskosimeter gemessenen Punkte eine gewisse Willkür mit sich bringt, wenn auch auf der anderen Seite gerade dieser Vorgang eine nützliche Kontrolle der einzelnen Meßpunkte bedeutet. Schließlich werden auch die Meßpunkte bei sehr hohen Schubspannungen aus rein meßtechnischen Gründen unsicher, da hier meist sehr kurze Durchflußzeiten vorliegen und die Möglichkeit einer Viskositätsverminderung durch Erwärmungseffekte besonders leicht gegeben ist; tatsächlich ist ja auch die einwandfreie Messung von η_∞ bei hochmolekularen Lösungen wohl noch nie völlig exakt gelungen, alle bekannten Werte sind mehr oder weniger verläßliche Schätzungen. Wenn man nun dazu beachtet, daß gerade bei diesen so sehr anfälligen hohen Schubspannungswerten die kurzen Moleküle ansprechen sollen, die ohnehin nur sehr wenig strukturviskos sind, so sieht man ein, daß in diesem Gebiet eine verminderte Verläßlichkeit zu erwarten ist.

Außerdem muß man wohl erwarten, daß die Fließkurve bestenfalls erlaubt, eine verschmierte Verteil-

lungskurve abzuleiten, in der feinere Eigentümlichkeiten verwaschen sind. So glauben wir z. B., daß zwei nahe aneinanderliegende Maxima in der Verteilungskurve in der Fließkurve zu einem einzigen, breiten Maximum verwaschen sein werden. Wir können von den *DP*-Kennkurven nicht mehr erwarten, als daß sie uns in groben Umrissen die Gestalt der molekularen Verteilung angeben, Feinheiten werden wir auf diese Weise vorläufig nur schwer ermitteln können.

Vergleich mit Theorien

1. Allgemeines

Wir wollen uns hier darauf beschränken, die Platzwechseltheorie von Eyring (52) und Prandtl (53) sowie die Strukturmechanik von Umstätter (3) zu besprechen, da beide wichtige Gesichtspunkte für unsere empirische Fließkurvenanalyse enthalten. Andere Ansichten können wir beiseite lassen, insbesondere brauchen wir uns auch nicht mit den umfangreichen theoretischen Abhandlungen statistischer Art über das viskose Fließen bei verdünnten Lösungen befassen, da diese in unseren konzentrierten Lösungen kaum mehr gültig sein werden.

Die Platzwechseltheorie ist eine molekularkinetische Betrachtungsweise und sieht das viskose Fließen bekanntlich in der Weise, daß die Fließeinheiten – die Moleküle sein können, aber nicht müssen – diskrete Platzwechselsprünge ausführen, wodurch sie sich weiterbewegen. Platzwechsel können nur stattfinden, wenn ein Loch vorhanden ist, in das gesprungen wird, und wenn die Einheit, die springen will, die dazu nötige Energie hat; diese Fließ-Aktivierungsenergie, die dem Boltzmannschen Verteilungssatz gehorcht, spielt also eine maßgebende Rolle, sie kann durch äußere Kräfte erniedrigt werden, wie z. B. durch die Schubspannung beim viskosen Fließen. Nun entwickelt Umstätter dieses Bild weiter. Er sagt, daß man eine Platzwechselfrequenz einführen könne, nämlich die Zahl der Teilchen, die in der Zeiteinheit aneinander vorbeigleiten; das Maß für die Platzwechselfrequenz wäre das mittlere Geschwindigkeitsgefälle D, das ohnehin die Dimension einer Frequenz hat (sec^{-1}).

Weiter folgert er, daß jede Fließeinheit auch eine Eigenfrequenz haben müsse, und in der Tat ist dies ja auch eines der Ergebnisse der Platzwechseltheorie selbst. Da aber jede Eigenfrequenz von der Masse des schwingenden Teilchens abhängt, so müßte man bei Kenntnis der Eigenfrequenz die Masse berechnen können. Die Eigenfrequenz des Teilchens ist uns nun nach Umstätter als das Geschwindigkeitsgefälle im Wendepunkt der Fließkurve gegeben, nämlich als das $\hat{D}$. Stimmen Platzwechselfrequenz und Eigenfrequenz überein, so folgert er, so erfolgen die Platzwechsel am leichtesten, und daher ist die differentielle Viskosität η_{diff} ein Minimum, welche Bedingung bekanntlich im Wendepunkt erfüllt ist wegen:

$$\hat{\sigma} = \frac{\tau}{D} \cdot \frac{dD}{d\tau} = \eta'/\eta_{\text{diff}} = \text{Max!}; \quad \eta_{\text{diff}} = \text{Min!}$$

Umstätter faßt also die Fließkurve als eine Resonanzkurve auf. Wir glauben, daß dieser Gedanke vieles für sich hat. Leider können wir der Sache mathematisch noch nicht näher treten, da wir die Funktion der Fließkurve nicht kennen.

Im übrigen versucht die Strukturmechanik bekanntlich, in die normale Hydromechanik die Bedingung einzuführen, daß das Substrat strukturiert ist. Daher werden immer dann, wenn es sich um Dimensionen der Substanz handelt, die Differentiale nicht unendlich klein, und man kann mit ihnen wie mit Zahlen rechnen. Offensichtlich ist eine solche Behandlung sehr verwirrend, denn man weiß zum Schluß nicht mehr, wann ist ein Differential ein Differential und wann nicht. Dieser Umstand hauptsächlich dürfte auch an den scharfen Kritiken mathematischer Art schuld sein, die der Strukturmechanik widerfuhren (54).

Auf alle Fälle, die Vorstellung einer Resonanz zwischen Platzwechselfrequenz und Eigenfrequenz der Fließeinheiten kann unsere Beziehung zwischen Molekulargewicht und $\hat{D}$ befriedigend erklären, zunächst allerdings nur in qualitativer Weise. Es soll nun etwas genauer geprüft werden, inwieweit die bekannten mathematischen Beziehungen mit unseren Befunden vereinbar sind und ob sich daraus weitere Hinweise ergeben.

2. Die Platzwechseltheorie

Die Platzwechseltheorie (55) betrachtet bekanntlich die Differenz der Sprünge (Platzwechselvorgänge) in der einen Richtung und in der entgegengesetzten. Wenn die eine Richtung durch eine Kraft, z. B. eine angelegte Schubspannung τ, unterstützt wird, so kommt es zu einer Transporterscheinung in dieser Richtung. Für die Differenz der Sprünge Δj, falls die Schubspannung τ in der einen Richtung die Aktivierungsenergie E um den Betrag $\varphi = \tau l^3/2$ (l = Sprungweglänge) erniedrigt, in der anderen um den gleichen Betrag erhöht, ergibt die Rechnung:

$$\Delta j = \frac{j_0}{6}\left\{e^{-\frac{E+\varphi}{kT}} - e^{-\frac{E-\varphi}{kT}}\right\} \varphi = -\frac{\tau l^3}{2}.$$

Mit $\beta = l^3/2kT$ kann man das schreiben:

$$\Delta j = \frac{j}{3} \sin h \beta\tau; \quad j = j_0 \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

man erhält so die bekannte Hyperbelsinusfunktion, die für alle Vorgänge, denen Platzwechselgedanken zugrunde liegen, charakteristisch ist.

Die Platzwechseltheorie wurde in neuerer Zeit verschiedentlich kritisiert (56), vor allem in ihren Voraussetzungen und Anwendungsmöglichkeiten auf Hochpolymere, und sowohl von Eyring (57) selbst als auch von anderen Autoren (58) wurden neue Rechnungen mitgeteilt, doch fallen diese nicht in den Rahmen unserer Betrachtungen, die nur die Grundgedanken diskutieren wollen.

Bekanntlich geht die sin h-Formel in das Newtonsche Gesetz über, wenn man bedenkt, daß Δj das Geschwindigkeitsgefälle q darstellt und wenn man $\tau \ll kT$ setzt, denn unter dieser Voraussetzung wird $\sin h\, x = x$. Eine zweite Näherung ergibt sich für

$\tau \gg kT$; dann wird $\sin h x = e^x$, und wir erhalten einen exponentiellen Zusammenhang zwischen Geschwindigkeitsgefälle q und der Schubspannung. Dies ist aber die Meskatsche Näherung, die wir bereits früher ausführlich diskutiert haben. Als erstes können wir also für die Platzwechseltheorie buchen, daß sie die experimentell gefundene Meskatsche Näherung erklären kann.

Die Konstante j können wir noch in einen temperaturabhängigen und einen temperaturunabhängigen Teil zerlegen:

$$j = j_0 e^{E/kT}$$

Über j_0 ist nun noch einiges zu sagen. Man nennt diese Konstante die Sprungwahrscheinlichkeit, sie nimmt mit wachsender Teilchengröße ab. Man kann sie auch mit einer „Eigenfrequenz" ν des Teilchen verknüpfen nach $j_0 = 2\nu K$, wobei K eine Proportionalitätsfaktor ist und ν die Frequenz, mit der das Teilchen im Kraftfeld seiner Nachbarn schwingt (2ν nennt man die „Stoßzahl"). Offensichtlich hängt nun ν eng mit der Masse des Teilchens zusammen, aber leider kennen wir die Art des Zusammenhanges ebensowenig wie die Natur des Schwingungsvorganges, der ν zugrunde liegt. Man hat verschiedene Annahmen durchgerechnet, z. B. faßte man ν als eine Art „Wärmebewegung" in beschränktem Raum auf (keine rücktreibende Kraft), oder aber man hat eine harmonische Schwingung zugrunde gelegt; in beiden erwähnten Fällen erhielt man einen Zusammenhang der Art:

$$\nu = f\left(\sqrt{\frac{1}{m}}\right),$$

wenn m die Masse des Teilchens ist. Man beachte, daß dieser Zusammenhang unserem empirisch gefundenen recht ähnlich ist! Auf jeden Fall glauben wir eines folgern zu können: j_0 hängt mit der Masse des Teilchens (und wahrscheinlich auch mit der Bindungskraft zu seinen Nachbarn) in genau definierter Weise zusammen. Es müßte also möglich sein, aus j_0 diese Daten auf absolutem Wege zu errechnen. Das heißt aber nichts anderes, als daß eine absolute Molekulargewichtsbestimmung aus rheologischen Messungen möglich ist. Zur Zeit allerdings fehlen uns, unserer Ansicht nach, noch die nötigen Voraussetzungen. Wir wissen, daß es eine Funktion $j_0 = f(M)$ gibt, aber wir kennen sie noch nicht.

Nun wollen wir untersuchen, wie sich die Einführung der Resonanzbedingung in der Platzwechselformel auswirkt. Resonanz herrscht dann, wenn die Eigenfrequenz der Teilchen, die wir mit $\hat{q}$ bezeichnen wollen, gleich ist der durch die Schubspannung aufgezwungenen Platzwechselfrequenz. Das ist offenbar dann der Fall, wenn die Schubspannungsenergie $\tau l^3/2$ gleich ist der Aktivierungsenergie E. Setzen wir dies ein, so erhalten wir:

$$\hat{q} \quad \frac{j_0}{6}\left\{1 \quad e^{-\frac{2E}{kT}}\right\}.$$

Wir sehen sofort, daß nunmehr bei konstanter Temperatur q nur mehr eine Funktion der Teilchengröße ist (über j_0), d. h. man sollte diese daraus berechnen können. $\hat{q}$ ist im wesentlichen proportional $\hat{D}$, das wir messen. Dann sehen wir, daß unsere empirisch gefundene Formel

$$\hat{D} = a \cdot M^{-b}$$

durch die Platzwechseltheorie verständlich wird, wenn auch nicht eindeutig erklärt. Denn die Funktion $j_0 = f(M)$ wird sicher so beschaffen sein, daß j_0 M verkehrt proportional ist, wie wir bereits aus den erwähnten Ansätzen zur Verknüpfung von j_0 und M schließen können, so daß uns die empirisch gefundene Funktion $a \cdot M^{-b}$ durchaus plausibel erscheinen kann. Die Temperaturabhängigkeit von $\hat{D}$ wird allerdings nicht richtig wiedergegeben, da wir empirisch die Beziehung fanden:

$$D = K \cdot e^{-\frac{U}{T}}.$$

Überhaupt muß darauf hingewiesen werden, daß die Hyperbelsinus-Funktion nicht in der Lage ist, vollständige Fließkurven richtig wiederzugeben; sie kann daher nur als eine Näherung gelten, die allerdings in vielen Fällen sehr brauchbar ist. Wichtig aber wäre eine Funktion, die den ganzen Bereich von η_0 bis η_∞ erfaßt, und eine solche Beziehung hat man bis heute nicht gefunden. Die meisten Autoren betrachten es bereits als einen Beweis, wenn die von ihnen hergeleitete Formel mit Meßpunkten in einem beschränkten Meßbereich zusammenfällt. Dies sagt aber gar nichts aus, da ein solches Zusammenfallen immer durch geeignet gewählte Konstante erreicht werden kann. Man wird vielmehr nicht darauf verzichten können, den ganzen Bereich anormaler Viskosität in den Kreis der Untersuchungen einzubeziehen. Dies ist aber praktisch nur durch die doppelt logarithmische Darstellungsweise möglich.

Der neuerdings vorgebrachten Ansicht, daß es kein universales Fließgesetz gibt, sondern daß dieses jedem untersuchten System eigentümlich ist, möchten wir nicht ohne weiteres beipflichten; wir halten diese Ansicht zu extrem, wohl aber ist zweifellos das reine Fließgesetz durch eine Vielzahl von Effekten modifiziert bzw. „verschmiert", so daß es nicht leicht ist, es im empirisch beobachteten Fließverhalten wiederzufinden.

Wir kommen zum Schluß, daß die Platzwechseltheorie in ihren Grundideen sehr wertvolle und brauchbare Vorstellungen bringt. Im einzelnen werden allerdings noch manche Modifikationen und Erweiterungen

notwendig sein, um wirklich zu einer allgemeinen Theorie rheologischer Vorgänge zu kommen.

3. Die Strukturmechanik

Ursprünglich wollte die Strukturmechanik die Vorzüge der beiden vorherrschenden Betrachtungsweisen, der molekularen und der kontinuierlichen, vereinen. Man kann nämlich einmal die einzelnen Moleküle betrachten und versuchen, ihr hydrodynamisches Verhalten als Funktion der Strömungskräfte sowie der Molekülgestalt und -Eigenschaften („Störung der Strömung durch die Moleküle in Lösungen") zu errechnen und sodann über das ganze System zu integrieren. Diese molekulare Betrachtungsweise hat man vor allem im Gebiet verdünnter Lösungen angewendet (8), und zwar zur molekularen Interpretation der Viskosität selbst (59) (vorzüglich der Grenzviskositätszahl) sowie auch der Strukturviskosität (60). Zum anderen aber kann man auch die ganze Lösung als ein Kontinuum betrachten und versuchen, die Fließgesetze dieses Kontinuums nach den klassischen hydrodynamischen Methoden zu errechnen (Kontinuierliche Betrachtungsweise).

Indem Umstätter nun mit den üblichen Methoden der Kontinuumsmechanik rechnet, dabei aber als zusätzliche Bedingung die Kontinuität seines Substrates aufgibt und annimmt, daß dieses strukturiert ist und daher nicht in beliebig kleine Differentiale, sondern nur in zwar sehr kleine, aber endliche Differenzen aufzuteilen ist, gelangt er zu seiner Strukturmechanik. Es wurde schon kurz erwähnt, daß gerade die letztgenannte Voraussetzung viel Verwirrung angerichtet hat, und tatsächlich mußte sich die Strukturmechanik mehrmals scharfer Kritik stellen (61). Ohne darauf näher einzugehen, soll hier nur besprochen werden, was in unserem Zusammenhang wichtig ist.

Die Strukturmechanik führt zu dem – ebenfalls kritisierten – Ergebnis, daß die Fließvorgänge durch reziproke unvollständige Gammafunktionen zu beschreiben sind. Da diese in bestimmten Fällen der Gaußschen Fehlerkurve gleich sind, folgert Umstätter, daß die Steigung der Fließkurve im wesentlichen eine Gaußsche Fehlerkurve sei, und gelangt zu seiner Fließkurven-Darstellung, die wir früher als die „Umstättersche Näherung" bezeichneten und die bekanntlich darin besteht, daß man den Ausdruck $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$ gegen $\log D$ in einem Summenwahrscheinlichkeitsnetz aufträgt, wobei man Gerade erhält. Wir sind der Ansicht, daß dieses Vorgehen eine sehr nützliche Näherung darstellt, insbesondere deshalb, weil die bedeutenden Einflüße von Molekulargewicht und Konzentration auf die Gestalt der Fließkurve eliminiert sind. Jedoch glauben wir nicht, daß grundsätzlich die Fließkurven Gaußsche Kurven sind; wir halten es vielmehr für wahrscheinlich, daß sie zumindest asymmetrisch sind, wenn man von den anderen Abweichungen absieht (1). Dies ist übrigens eine Frage, die der experimentellen Überprüfung offensteht. Wir haben auch bereits Messungen in dieser Richtung unternommen, die darauf hinweisen, daß die Fließkurven nicht symmetrisch sind. Doch muß diese Frage wohl erst sehr genau geprüft werden, bevor man sie als entschieden betrachten kann. So sind wir der Ansicht, daß ganz unabhängig davon, ob die Gammafunktionen-Ableitung von Umstätter zutrifft oder nicht, seine Darstellung als $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$ gegen $\ln D$ ein nützlicher Fortschritt in der experimentellen Rheologie ist. Insbesondere kann man tatsächlich die Halbwertsbreite der Gaußschen Kurven, d. h. die reziproke Neigung der $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$ Geraden, als gute Maßzahl für die Polydispersität betrachten, und gegen ihre Anwendung wird nichts einzuwenden sein, solange das Problem so liegt, daß man mit einer Maßzahl für die Uneinheitlichkeit das Auslangen findet. Man muß allerdings zugeben, daß dies nicht häufig der Fall sein wird.

Wesentlich interessanter aber ist für uns die absolute Molekulargewichtsbestimmung, die Umstätter aus seiner Strukturmechanik herleitet (42). Auf Grund von verschiedenen Voraussetzungen, deren Berechtigung nicht immer ganz durchsichtig ist, und einer Fließaktivierungsenergie E, die abweichend von der Vorstellung der Platzwechseltheorie als Produkt aus der räumlich nicht abgrenzbaren Masse des Energiezentrums m und seiner Ausbreitungsgeschwindigkeit aufgefaßt wird, gelangt Umstätter zu folgender Formel für die Masse des Fließzentrums:

$$\frac{m}{2} = \frac{3RT\, d \ln \eta / d \ln T}{\eta \dot{D}} .$$

Der Effekt der Gestalt der Teilchen auf die Viskosität geht hierbei über den Ausdruck $d \ln \eta / d \ln T$ ein, der für kugelförmige Teilchen gleich eins, für anisotrope dagegen ungleich eins ist und experimentell bestimmt werden muß. Weiter ist noch zu bedenken, daß die Masse des Energiezentrums m nicht die Masse des Moleküls ist. Um zum wahren Molekulargewicht zu kommen, führt Umstätter eine Annahme ein, die uns sehr gewagt erscheint. Er meint nämlich, die neuerdings im Verlauf der Kurve η_{sp}/c gegen c gefundenen Unstetigkeiten (Maxima oder Minima) seien die Äquavalenzpunkte der Aggregation (62), sie gäben das Verhältnis an, in dem Molekül und Fließeinheit miteinander stünden, und daher müsse man m noch durch diese ausgezeichnete Konzentration $\check{c}$ dividieren, um das Molekulargewicht M zu erhalten. Es gilt also:

$$M = \frac{3\varrho RT\, d \ln \eta / d \ln T}{\eta} \cdot \frac{\check{c}}{\dot{D}}$$

oder, wenn man zusammenfaßt:

$$M = K \cdot \frac{\check{c}}{\dot{D}} .$$

Nun hat man der Natur der genannten Diskontinuitäten in der spezifischen Viskosität viel Arbeit zugewandt (63) und neigt heute dazu, sie als Adsorptionseffekte des Gelösten an der Kapillare aufzufassen (64). Obwohl diese Erklärung ausschließen würde, daß $\check{c}$ eine bestimmte physikalische Bedeutung hat, so ist dennoch ein Zusammenhang zwischen $\check{c}$ und dem Molekulargewicht nicht unmöglich, ja vielmehr zu erwarten, da Adsorptionsvorgänge von Makromolekülen selbst eine funktionelle Abhängigkeit vom Molekulargewicht zeigen (65). Tatsächlich scheinen auch mehrere Versuche zu belegen, daß $\check{c}$ eine Funktion des Molekulargewichtes ist (63). Es ist sonach durchaus möglich, daß die Umstättersche Formel brauchbare, d. h. näherungsweise richtige Resultate liefert, auch wenn ihre theoretische Herlei-

tung nicht stichhaltig wäre. Aber auch dies ist noch ebensowenig endgültig bewiesen wie die Erklärung von $\check{c}$ als Adsorptionseffekt, so wahrscheinlich beide Annahmen auch wenigstens uns erscheinen.

Wir selbst haben versucht, an einer Probe von Vinyon N die absolute Molekurgewichtsbestimmung von Umstätter auszuführen. Die Wahl von $\check{c}$ war nicht eindeutig, da die betreffende Kurve zuerst ein Minimum, dann ein Maximum und zum Schluß einen steilen Abfall zeigte. Wir kamen aber dennoch auf einen Wert, der größenordnungsmäßig vernünftig ist. Wir fanden nämlich für das Molekulargewicht auf diese Weise 170000, während das osmotisch gemessene 73000 betrug. Wenn man nun bedenkt, daß das osmotische Molekulargewicht ein Zahlenmittel ist, das rheologische dagegen nach Umstätter ein Gewichtsmittel, und wenn man weiterhin bedenkt, daß nach unserem Fraktionierversuch die verwendete Probe recht uneinheitlich war, so erscheint der Wert von 170000 als Gewichtsmittel nicht unmöglich.

Wenn man die Umstättersche Formel

$$M = K \cdot \frac{\check{c}}{\hat{D}} \quad \text{bzw.} \quad \hat{D} = K \cdot \check{c} \cdot M^{-1}$$

mit unserer empirisch gefundenen vergleicht, so könnte man daraus ausrechnen, daß gelten muß:

$$\check{c} = K' \cdot M^{1-b}.$$

Ein solcher Zusammenhang wäre auch durch Adsorptionseffekte zu erklären.

Abschließend können wir also über die Strukturmechanik sagen, daß sie unseres Erachtens einige wichtige und nützliche Gedanken gebracht hat, wie z. B. die Einführung der Platzwechselfrequenz, den Resonanzcharakter der Fließkurve, die Erklärung des kritischen Geschwindigkeitsgefälles $\hat{D}$ als Eigenfrequenz der Fließeinheiten. Ferner hat sie einige Zusammenhänge hergeleitet, deren theoretische Fundierung zwar umstritten, die aber zweifellos nützliche experimentelle Hilfsmittel sind, wie die $\frac{\ln \eta/\eta_\infty}{\ln \eta_0/\eta_\infty}$ Darstellung der Fließkurve und vor allem der Zusammenhang zwischen Molekulargewicht und kritischem Geschwindigkeitsgefälle, der nicht nur von uns zu einer weitgehend gültigen empirischen Formel ausgebaut wurde, sondern auch der erste Anstoß zu unserer empirischen Analyse der Fließkurve war.

Meinem Institutsvorstand, Herrn Prof. Dr. O. Kratky, danke ich für die Förderung und sein stetes Interesse an dieser Arbeit sowie für viele Diskussionen und Anregungen.

Zusammenfassung

Ältere Versuche, die Polydispersität aus den Fließkurven zu ermitteln, werden besprochen. Anschließend werden die „*PD*-Kennkurven" eingeführt (eine Auftragung von $(\sigma - 1)/\beta(M)$ gegen M, wobei M nach $\hat{D} = a \cdot M^{-b}$ gewonnen wurde) und durch Experimente gezeigt, daß sie den differentiellen Massenverteilungskurven symbat gehen. Zuletzt wird kurz untersucht, inwieweit die Platzwechseltheorie des viskosen Fließens und die Strukturmechanik die beschriebenen empirischen Beziehungen erklären können.

Schrifttum

48) Meyerhoff, G., Makromol. Chem. **12**, 61 (1954).
49) Schulz, G. V., Z. phys. Chem. B **43**, 25 (1939).
50) Schulz, G. V., Z. phys. Chem. B **32**, 27 (1936); **47**, 155 (1940).
51) Schurz, J., Öst. Chem. Ztg. **56**, 311 (1955).
52) Eyring, H., J. Chem. Phys. **4**, 283 (1936).
53) Prandtl, L., Z. ang. Math. Mech. **8**, 85 (1928).
54) Kroepelin, H., Naturwiss. **38**, 483 (1951).
55) Vgl. Wirtz, K., Z. Naturforschg. **3a**, 672 (1948).
56) Weymann, H., Kolloid-Z. **138**, 41 (1954).
57) Ree, T. und H. Eyring, J. Appl. Phys. **26**, 793, 800 (1955).
58) Schultz-Grunow, F. und H. Weymann, Kolloid-Z. **131**, 61 (1953). – Weymann, H., Kolloid-Z. **138**, 41 (1954). – Holzmüller, W., Z. phys. Chem. **202**, 440 (1954); **203**, 163 (1954).
59) Vgl. Stuart, H. A., Die Physik der Hochpolymeren, Bd. II, Das Makromolekül in Lösungen (Berlin-Göttingen-Heidelberg 1953).
60) Vgl. Kuhn, W., H. Kuhn und P. Buchner, Hydrodynamisches Verhalten von Makromolekülen in Lösung. In: Erg. Naturwiss. **25** (Berlin 1951).
61) Kochanowski, W., Kolloid-Z. **142**, 32 (1955). – Kroepelin, H., Naturwiss. **38**, 483 (1951).
62) Umstätter, H., Makromol. Chem. **12**, 94 (1954). – Edelmann, K., Faserforschg. Textiltechn. **5**, 139 (1954); **5**, 325 (1954).
63) Streeter, D. J. und R. F. Boyer, J. Polymer. Sci. **14**, 5 (1954). – Giesekus, H., Kolloid-Z. **138**, 38 (1954). – Cutler, M. und G. E. Kimball, J. Polymer. Sci. **7**, 445 (1951). – Öhrn, O. E., Acta Chem. Scand. **8**, 1303 (1954); J. Polymer. Sci. **17**, 137 (1955). – Boyer, R. F. und D. J. Streeter, JPS **17**, 1954 (55). – Rigbi, M., J. Polymer. Sci. **17**, 583 (1955). – Boyer, R. F., Kolloid-Z. **145**, 88 (1956). – Öhrn, O. E., J. Polymer. Sci. **19**, 199 (1956). – Frank, H. P., J. Polymer. Sci. **17**, 130 (1955).
64) Fendler, H. G., H. Rohleder und H. A. Stuart, Makromol. Chem. **18/19**, 383 (1956). – Fendler, H. G. und H. A. Stuart, Makromol. Chem. **21**, 193 (1956).
65) Treiber, E., G. Porod, W. Gierlinger und J. Schurz, Makromol. Chem. **9**, 241 (1953). – Schurz, J., Svensk. Papperst. **57**, 399 (1954).

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Besprechung vorbehalten)

Cooke-Yrborgough, E. H.: **Transistor Circuits.** XII, 154 Seiten mit 60 Abbildungen und 5 Tabellen (Edinburgh 1957, Oliver & Boyd) geb. 15 s.

Farkas, A.-Markus Hook: **Proceedings of the International Congress on Catalysis Philadelphia 1956 Vol. IX.** XVIII, 847 Seiten mit 205 Abbildungen und 131 Tabellen (New York 1957, Academic Press Inc.) geb. $ 16.00.

Natural Plant Hydrocolloids (Advances in Chemistry, Series No. 11). 103 Seiten mit 28 Abbildungen und 26 Tabellen (Washington 1954, American Chemical Society) kart. $ 2.55.

Rochow, E. G. und D. T. Hurd: **The Chemistry of Organometallic Compounds.** 344 Seiten mit 11 Abbildungen und 41 Tabellen (New York 1957, John Wiley & Sons, Inc.) geb. $ 8,50.

Röck, H.-Trostberg/Obb.: **Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe** (Fortschritte der physikalischen Chemie, Band 2) VIII, 169 Seiten mit 144 Abbildungen und 33 Tabellen (Darmstadt 1957, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag) kart. DM 24,—.

Stather, F.-Freiberg/Sa.: **Gerbereichemie und Gerbereitechnologie.** 3. Auflage XXVI, 948 Seiten mit 239 Abbildungen und 9 Tabellen (Berlin 1957, Akademie Verlag) geb. DM 88,—.

Tompa, H.-Brüssel: **Polymer Solutions.** XIV, 325 Seiten mit 93 Abbildungen und 9 Tabellen (London 1956, Butterworths Scientific Publ.) geb. £ 2.15.0.

Wolf, K. L.-Kirchheimbolanden: **Physik und Chemie der Grenzflächen,** 1. Band. Die Phänomene im Allgemeinen. VI, 262 Seiten mit 105 Abbildungen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1957, Springer Verlag) geb. DM 36,—.

Wuhrmann, F. und Ch. Wunderly-Zürich: **Die Bluteiweißkörper des Menschen.** 3. Auflage 499 Seiten mit 179 Abbildungen davon 12 mehrfarbige (Basel 1957, Benno Schwabe & Co) geb. sfr. 52,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Miller, E. E. und R. D. Miller (Madison, Wisc. u. Ithaca, N.Y.). **Physikalische Theorie für kapillare Fließ-Erscheinungen.** (J. Appl. Phys. **27**, 324–332, 1956.)

Sind poröse Medien nur unvollständig mit Flüssigkeit erfüllt, dann wird die Beschreibung des makroskopischen Fließens in einem solchen System sehr schwierig. Hier wird eine physikalische Theorie entworfen mit bestimmten verallgemeinernden Voraussetzungen wie isotroper poröser Stoff, klassisches Viskositätsverhalten der Flüssigkeit und zeitlich und räumlich konstanter Gasdruck im System. Die bei solchen Medien beobachtbaren makroskopischen, druckabhängigen Hystereseeffekte werden theoretisch als Gesamterscheinung einer multiplen Vielzahl von Vorgängen aufgefaßt, die im einzelnen wieder unabhängig von der Zeitskala, aber abhängig von der Druckvorgeschichte sind. Für die makroskopischen Effekte gelten natürlich auch die Oberflächenspannungsgleichungen und Viskositätsgleichungen. Mit Hilfe reduzierter Variablen und mikroskopischer Ähnlichkeitsbetrachtungen wird die Vergleichbarkeit verschiedener ungesättigter poröser Systeme ermöglicht. Ein kurz gefaßter mathematischer Anhang erläutert die Gleichungen. Die direkte experimentelle Bestätigung außer über den hier entwickelten Weg mittels der reduzierten Variablen steht bisher noch aus.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Innes, K. K. (Vanderbilt University, Nashville, Tenn., USA). **Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten.** (J. phys. Chem. **60**, 817–821, 1956.)

Im Zusammenhang mit theoretischen Analogiebetrachtungen über das viskose Verhalten von Flüssigkeiten und den Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Kinetik wird ein erweiterter Exponentialansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität untersucht. Im Vergleich mit dem Eyringschen Ansatz für aktivierte Prozesse werden die einzelnen Konstanten besprochen. Bei Wasser, Quecksilber, Methanol und Heptan ergeben sich die erwarteten Vorzeichen für die Aktivierungsenergie und -entropie. Die Abweichungen der berechneten Viskositäten von den gemessenen in der Nähe der Schmelzpunkte wird mit Änderungen der Flüssigkeitsstruktur erklärt.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Hellund, E. J. (P. O. Box 553, South Laguna, California, USA). **Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Flüssigkeiten.** (J. Chem. Phys. **24**, 1173–1174, 1956.)

Im Bemühen um die Theorie des flüssigen Zustandes macht die Formulierung des Viskositätskoeffizienten bei laminarer Strömung Schwierigkeiten. Der Verfasser umreißt die Grundkonzeption und die Schwierigkeiten der verschiedenen theoretischen Ansätze und befaßt sich mit der Herleitung des empirischen Viskositätsgesetzes

$$(\eta \sim \exp(E/kt))$$

aus der Andradeschen Theorie, ferner mit der Einführung einer weiträumigen Flüssigkeitsstruktur.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

b) Physikalische Chemie

Neihof, R. und K. Sollner (Labor. of Phys. Biology, Nat. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Nat. Inst. of Health, Bethesda, Maryland, USA). **Das vorübergehende Anwachsen der Konzentrationen in Membransystemen während der Einstellung des Gibbs-Donnan-Membrangleichgewichts über die späteren Gleichgewichtskonzentrationen hinaus.** (J. Phys. Chem. **61**, 159–163, 1957.)

Es wird die Existenz eines transitorischen Effektes postuliert, der bei freiwilliger Einstellung des Gibbs-Donnan-Membrangleichgewichts in Systemen auftreten muß, in denen zwei oder mehr Ionenarten gleicher Ladung in einer Lösung über

eine Membran hoher anionischer oder kationischer Selektivität mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten gegen andere Ionenarten in einer anderen Lösung ausgetauscht werden. In Systemen mit Kollodiummatrix-Membranen selektiver Permeabilität konnte die Existenz des Überschußeffektes und des entsprechenden Unterschußeffektes verifiziert werden. Es wird auf die mögliche biologische Bedeutung dieser Effekte hingewiesen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Wall, F. T. und M. J. Eitel (Noyes Chem. Lab., Univ. of Illinois, Urbana, Ill., USA). **Assoziation von Strontiumionen mit partiell neutralisierten mehrbasischen polymeren Säuren.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1550–1555, 1957.)

Die Assoziation von Strontiumionen mit polymeren Säureanionen wurde durch Messungen der elektrischen Überführung und der Diffusion untersucht. Die polymeren Säuren wurden mit Strontiumhydroxyd teilweise neutralisiert. Geringe Mengen von radioaktivem Strontium-89 dienten als Tracer. Die Menge des gebundenen Strontiums wurde aus der Menge des gemeinsam mit den Anionen bei der Hittorfschen Überführung wandernden Strontiums und aus der Diffusionsgeschwindigkeit solcher Ionen in Gegenwart der polymeren Säure berechnet. Beide Methoden lieferten übereinstimmende Ergebnisse. Sie konnten durch empirische Gleichungen beschrieben werden, die im Einklang stehen mit einem einfachen molekularen Modell. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Wall, F. T. und M. J. Eitel (Noyes Chem. Lab., Univ. of Illionis, Urbana, Illionis, USA). **Gegenionenassoziation mit teilweise neutralisierten mehrbasischen polymeren Säuren in Gegenwart von Neutralsalz.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1556–1559, 1957.)

Die Gegenionenassoziation mit partiell neutralisierten mehrbasischen Säuren in Gegenwart eines Neutralsalzes, dessen basische Komponente mit der zur Neutralisation der Säure verwendeten Base übereinstimmt, ist der Gegenstand der vorliegenden Untersuchungen. Als Polysäuren wurden Polyacrylsäure und ein Copolymeres aus Styrol und Maleinsäure, als Gegenionen Natrium, Strontium und Zink eingesetzt. Das Ausmaß der Kationenanlagerung ist deutlich abhängig von der Ladung des Kations. Die an sich merkliche Anlagerung von Kationen bei Neutralisation mit Alkali wird nur in geringem Maße verstärkt bei Zusatz von Neutralsalz. Bei Strontium ist die Zunahme der Assoziation bei Zusatz von Neutralsalz größer. Die Ergebnisse stimmen mit qualitativen elektrostatischen Überlegungen überein.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Lodge, A. S. (British Rayon Research Association, Heald Green Laboratories Wythenshawe, Manchester). **Eine Netzwerktheorie der Strömungsdoppelbrechung und der Spannung in konzentrierten Polymerenlösungen.** (Trans. Far. Soc. **52**, 121–131, 1956.)

Auf der Grundlage der Überlegungen von Green und Tobolsky über hochmolekulare Netzwerke mit dynamischen Haftpunkten wurde eine Theorie der Strömungsdoppelbrechung in konzentrierten Hochpolymerenlösungen entwickelt. Als wesentliche Voraussetzungen werden u. a. der reine Entropiemechanismus des Deformationsvorganges eines solchen Netzwerkes genannt (Gummielastizität), ferner bleibt in jedem Deformationszustande die Zahl der dynamischen Haftpunkte im System konstant. Ebenso wird die reine Strömungsdoppelbrechung in Rechnung gesetzt.

Die Berechnungen ergeben, daß das Indexellipsoid der Doppelbrechung und das Spannungsellipsoid gleichsinnig orientiert sind und daß die optische der mechanischen Anisotropie proportional ist. In Richtung der Strömungslinien wirkt eine Zugspannung auf das Netzwerk. Die Spannungsrelaxation wird ebenfalls berechnet. Die Viskosität der konzentrierten Lösung hängt wesentlich von der Lebensdauer der dynamischen Haftpunkte ab, bzw. läßt sich aus den Zähigkeitsmessungen deren Anzahl berechnen. Für Polymethylmethacrylatlösungen in Pyridin ergeben sich sehr lose Verknüpfungen. Mit experimentellen Daten verschiedener Autoren werden die theoretischen Ergebnisse geprüft. Die Molekulargewichts- und Konzentrationsunabhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung stimmt innerhalb gewisser Grenzen bei Polystyrollösungen. Die Abhängigkeit vom Brechungsindex verschiedener Lösungsmittel ist in erster Näherung parabolisch. K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Emery, A. H., jr. (Purdue Univ., West Lafayette, Ia., USA.). **Mischungsentropie verdünnter polymerer Lösungen.** (J. Chem. Phys. **26**, 1254 bis 1258, 1957.)

Die Mischungsentropie verdünnter Lösungen von Hochpolymeren wurde berechnet. In den erhaltenen Ausdruck geht eine molekulare Dimension ein, die sich aus der Viskositätszahl ergibt; er enthält keine konventionellen Konstanten und gilt für Anteile zwischen 0 und etwa 2% polymerer Substanz, dem Grenzwert für die Gültigkeit der verwendeten osmotischen Daten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Van de Ven, A. M., V. V. Koningsberger und J. T. G. Overbeek (Van't Hoff Lab., Univ. Utrecht, Niederlande). **Kinetik der Bildung der Peptidbindungen. Hydrolyse und Aminolyse von Carbobenzyloxy-Leucyl-Dibenzyl-Phosphat. I, II.** (Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap. **60**, 102–111; 112–116, 1957.)

Die Kinetik der Hydrolyse und die gleichzeitige Hydrolyse und Aminolyse durch Glykokoll von Carbobenzyloxy-leucyl-dibenzyl-phosphat (CLDP) wurden bei 25° und 37° im p_H-Bereich zwischen 4 und 7 untersucht. Die Reaktionen folgen dem Zeitgesetz 1. Ordnung in bezug auf CLDP. Die p_H-Abhängigkeit der Hydrolysereaktion wird durch die Annahme einer spontanen Zersetzung hydratisierter CLDP-Moleküle und einer durch OH-Ionen katalysierten Zersetzung erklärt. Man fand einen deutlichen Hinweis für die Möglichkeit eines direkten Angriffs von CLDP durch OH-Ionen bei höheren p_H-Werten. Die Aminolyse-Reaktion bewirkt Zersetzung des hydratisierten CLDP, wie auch von CLDP selbst durch Glykokoll in der Glykokollat-(RNH_2)-Form. Bei der Aminolyse-Reaktion entsteht das Dipeptid Carboxybenzyloxyleucylglycin. Aktivierungsenergien und – soweit möglich – Wahrscheinlichkeitsfaktoren wurden berechnet aus den Geschwindigkeitskonstanten bei 25° und 37°. Für die komplizierteren Reaktionen wurden die Verhältnisse für die Wahrscheinlichkeitsfaktoren der einzelnen Reaktionsschritte bestimmt. Allgemein läßt sich sagen, daß für die Prozesse der

Hydrolyse und Aminolyse geringe Aktivierungsenergien notwendig sind, wie auch die Reaktionen langsam und normal verlaufen. Die Ergebnisse werden diskutiert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Pantlitschko, M. und E. Gründig (Med.-chem. Inst. der Univ. Wien, Österreich). **Die proteolytische Wirkung des Thrombins.** (Monatsh. Chem. **88**, 253–258, 1957.)

Beschreibung einer Methode zur quantitativen Verfolgung der proteolytischen Wirkung von Thrombin auf andere Substrate als Fibrinogen. Die proteolytische Aktivität des Thrombins wird durch Heparin gehemmt. Ebenso wie beim Ferment der Leukozyten erfolgt erst bei höherer Konzentration Hemmung des Thrombins durch Serum.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pigman, W., F. M. Patton und D. Platt (Arthritis and Rheumatism Res. Lab., Depts. of Biochem. and Med., University of Alabama, Med. Centre, Birmingham, Ala., USA). **Der „Viskositätseinfluß" auf die elektrophoretische Beweglichkeit der Komponenten von Synovia und Blut-Serum.** (Arch. Biochem. Biophys. **69**, 334–345, 1957.)

Die elektrophoretische Beweglichkeit der Komponenten der menschlichen Gelenkschmiere ist linear proportional dem Logarithmus der scheinbaren absoluten „Viskosität". Die Wanderungsgeschwindigkeit der Hyaluronsäure-Komponente ist nahezu unabhängig von der Viskosität, während die von Albumin, α_1-Globulin, α_2-Globulin und β-Globulin deutlich viskositätsabhängig sind, aber ungefähr im gleichen Ausmaße. Gibt man eine ziemlich unbewegliche viskose Komponente (Methylzellulose) hinzu, so nehmen die Beweglichkeiten der wandernden Komponenten ab. Als schnellwandernde Komponente findet sich in normalem und Seren von Leichen neben Hyaluronsäure noch eine zweite, die sog. π-Komponente. Grundsätzlich entsprechen die wesentlichen elektrophoretisch nachweisbaren Komponenten der Gelenkschmiere denen der Blutseren.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Norman, A. und J. A. Field, jr. (Radiol. Dept., Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Untersuchung der elektrischen Doppelbrechung an zwei Stämmen des Tabakmosaik-Virus.** (Arch. Biochem. Biophys. **70**, 257–265, 1957.)

Zwei verschiedene Stämme des TMV unterscheiden sich deutlich hinsichtlich ihrer elektrophoretischen Beweglichkeit, wie auch ihrer elektrischen Doppelbrechung. Letztere ist durch die verschiedenen Brechungsindices der beiden Stämme bedingt, nicht durch einen Unterschied ihrer elektrischen Polarisierbarkeit. Der Betrag der elektrischen Doppelbrechung ist p_H-abhängig, aber nicht in gleicher Weise wie die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit. Im Gegensatz dazu bleibt die elektrische Doppelbrechung von Desoxyribonukleinsäure im p_H-Bereich 5–9 konstant.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brandon, F. B. (University of Pittsburgh, Pittsburgh, Penn., USA). **Einige kinetische Untersuchungen über die Reaktion zwischen Influenza-Virus und Formaldehyd.** (Diss. Abstr. **17**, 952–953, 1957, Publ. Nr. 20.998; Dissertation: 1957, 41 S.)

Influenza-Virus wurde bei verschiedenen Temperaturen mit einer Reihe von Konzentrationen an Formaldehyd in Pufferlösungen eines bestimmten p_H-Intervalles behandelt. Zu verschiedenen Zeiten entnahm man Proben und unterbrach die Reaktionen durch Verdünnen und Abkühlung. Dabei stellte sich heraus, daß in sämtlichen Fällen Inaktivierung des Virus nach der Reaktion 1. Ordnung erfolgte. Jedoch war dabei die Reaktionsgeschwindigkeit stark von den experimentellen Bedingungen abhängig. Weiter wurde festgestellt, daß die Inaktivierung eine sehr komplexe Reaktion darstellt und dieser kein einfaches physikalisches Modellsystem genügt, ebensowenig wie für das Hämagglutinin des Virus.

Die elektrophoretische Wanderungsgeschwindigkeit des Virus wurde über diejenige von virusüberzogenen Kollodiumteilchen in einer Mikroelektrophoreseapparatur bestimmt. Diese ist deutlich verschieden von der reiner Kollodiumteilchen, die nicht mit Viruslösungen in Kontakt kamen, was die Berechtigung des Verfahrens beweist. Es konnte gezeigt werden, daß Formaldehyd die elektrophoretische Beweglichkeit des Virus nicht verändert. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lang, J. (The Florida State Univ., USA). **Eine potentiometrische Geschwindigkeitsbestimmung der Chymotrypsin-Katalyse.** (Diss. Abstr. **17**, 966, 1957; Publ. Nr. 20.743; Dissertation: 1957, 72 S.)

Eine Methode zur exakten Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeiten unter Verwendung der Potentialänderung als Geschwindigkeitsmaß wurde entwickelt und auf die durch Chymotrypsin katalysierte Hydrolyse von Methylhippurat angewandt.

Die entsprechenden Gleichungen wurden abgeleitet, die die Potentialänderung zur Menge der zu einer Pufferlösung zugesetzten Säure in Beziehung setzen, ebenso für den Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitsausdrücken durch die zeitliche Änderung des Potentials, bzw. durch die zeitliche Änderung der Konzentrationen. Eine sehr präzise Meßmethode wird hier angegeben.

Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit des Esters von der Enzymkonzentration wurde über 8 Konzentrationsstufen verfolgt. Diese verlief nicht linear, wie der mathematischen Behandlung von Botts und Morales (Trans. Far. Soc. **49**, 696, 1953) entsprechend sich dann ergeben müßte, wenn alle Enzymspezies miteinander im Gleichgewicht stehen; die spezifische Geschwindigkeit nahm mit zunehmender Enzymkonzentration ab. Man deutet dieses Verhalten als Folge der bekannten Dimerisation von Chymotrypsin. Der auf dieser Voraussetzung basierende mathematische Ausdruck kann die experimentellen Daten erfüllen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Oparin, A. J., N. S. Gelman und G. A. Deborin (A. N. Bach Inst. of Biochem., Acad. of Sci., Moskau, USSR). **Die Bedeutung der Struktur in bestimmten enzymatischen Prozessen.** (Arch. Biochem. Biophys. **69**, 582–591, 1957.)

In einem System, das Protoplasten, Aminosäuren, Glucose und Phosphat enthält, findet eine Zunahme an Proteinstickstoff statt, wie gezeigt werden konnte. Dieser Prozeß wird durch die Zerstörung der Protoplasten inhibiert. Weiter wurde eine höhere enzymatische Aktivität bei einem Komplex aus Trypsin und Ergosterin gegenüber reinem Trypsin nachgewiesen, wobei die Auswirkung auf die Albumine von Ei und Serum identisch

war. Die mögliche Bedeutung der Ergebnisse für das Verständnis der Verwandtschaft zwischen Enzymaktivität und Zellstruktur wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wallén, P. und K. Bergström (Keminska Institutionen II, Karolinska Institutet, Stockholm, Schweden). **N-terminale Aminosäuren, die bei der Plasminverdauung von Rinderfibrinogen entstehen.** (Acta Chem. Scand. **11**, 754–755, 1957.)

Während der Fibrinogenolyse konnte das Freiwerden folgender N-terminaler Aminosäuren nachgewiesen werden: Asparaginsäure, Glykokoll, Alanin, Lysin und Methionin. Die Glutamyl- und Tyrosylreste zeigten dagegen während der angewandten Einwirkungszeit keine merkliche Änderung. War die Verdauung des Fibrinogens soweit fortgeschritten, daß nur noch Spuren mit Thrombin zur Koagulation gebracht werden konnten, so entstanden dann aus einem Molekül Fibrinogen annähernd ein Lysyl-, je zwei Glycyl-, Asparagyl- und Methionyl-, sowie drei Alanylreste.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

McLaren, A. D. und E. F. Estermann (Dept. of Soils and Plant Nutrition, Univ. of California, Berkeley, Cal. USA). **Der p_H-Einfluß auf die Aktivität von Chymotrypsin an der Grenzfläche fest/flüssig.** (Arch. Biochem. Biophys. **68**, 157–160, 1957.)

Die Wirkung eines Enzyms (Chymotrypsin) auf ein Substrat (denaturiertes Lysozym) wird verglichen in Lösung und im adsorbierten Zustand (an Kaolinit) an einer Grenzfläche fest/flüssig. Dabei zeigt es sich, daß in letzterem Falle das p_H-Optimum für die maximale Enzymaktivität enger ist und mit adsorbiertem Substrat zu höheren p_H-Werten verschoben wird. Die Verschiebung läßt sich durch die polaren Eigenschaften von Kaolinitoberflächen deuten.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Webster, G. C. (Dept. of Biochem., Coll. of Agricult., Ohio State Univ., Columbus, Ohio, USA). **Die Inhibierung des Polynukleotidmetabolismus durch Inhibitoren für die Proteinsynthese.** (Arch. Biochem. Biophys. **68**, 403–411, 1957.)

Ribonukleoproteinpartikel sind zum Einbau der Kohlenwasserstoffatome aus CO_2, Formiat, Glykokoll, Adenin und Uracil, wie auch von Orthophosphat in ihre Ribonukleinsäure-Komponente in der Lage. Hierzu ist die Gegenwart eines Mitochondrienpräparates, von oxydierbarem Substrat, Ribose-5-Phosphat, Adenosintriphosphat und Magnesiumionen erforderlich. Beschleunigt wird die Reaktion durch ein Aminosäurengemisch, dagegen durch eine Reihe von Aminosäureanalogen, wie auch beispielsweise durch Hydroxylamin, verzögert. Letzteres betrifft allerdings nicht den Einbau in lösliche Nukleotide.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Strother, G. K. (The Pennsylvania State Univ., Philadelphia, Pa., USA). **Einfluß von Viskosität und Temperatur auf die Reaktionen von Katalase und Myoglobin.** (Diss. Abstr. **17**, 1097, 1957, Publ. Nr. 20.977; Dissertation: 1957, 102 S.)

Eine geeignete Apparatur zur Verfolgung der Enzymkinetik wurde entwickelt. Für Katalase wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten für die Kombination zwischen H_2O_2 und dem Enzym, bzw. dem auftretenden intermediären Komplex als Funktion von Temperatur und Viskosität bestimmt. Aus dem Vergleich der Meßdaten mit Berechnungen nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten folgt, daß der Hauptanteil der Entropie der H_2O_2-Molekel bei der Bildung des aktiven Komplexes mit der Katalase verlorengeht. Die nach der Eyringschen Theorie berechnete Aktivierungsenergie weicht jedoch stark vom Meßwert ab.

Die Reaktionen des Myoglobins wurden allein in Abhängigkeit von der Viskosität verfolgt. Die Ergebnisse zeigen, daß die Abspaltung von Sauerstoff aus dem Myoglobinmolekül sich in der Diffusion auswirkt. Bei höheren Viskositätswerten streuen die Daten ziemlich. Dies wird auf Verunreinigungen der Präparate zurückgeführt, zumal die Gewinnung der Myosinextrakte (aus Rattenmuskel) ziemlich schwierig war.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Liang, C.-C. (Dept. of Physiol., Univ. of Hong Kong). **Komplexbildung zwischen Hämoglobin und Plasma-Proteinen in einer Reihe von Tierarten.** (Biochem. J. **66**, 552–558, 1957.)

Die Komplexbildung zwischen teilweise denaturierten Eisen-II- und Eisen-III-Hämoglobinen und Plasma-Proteinen bei einer Reihe von Wirbeltieren wurde durch Papierelektrophorese und Spektralphotometrie im sichtbaren und ultravioletten Gebiet untersucht. Hämoglobin – gleichgültig welchen Ursprungs – bildet Komplexe mit α_2-Globulin von Pferd, Hund, Schwein und Ente, mit dem Fibrinogen des Rinderserums, mit dem Albumin aus der Taube, mit α_2-Globulin und Albumin aus den Plasmen von Mensch und Frosch. Jedoch treten keine solchen Komplexe mit den Plasma-Proteinen von Ziege, Kaninchen oder Meerschweinchen auf. Die Komplexe stellen keine Hämochromogene dar, aber es kann sich hierbei um teilweise denaturierte Hämoglobine handeln, die, durch die prosthetische Gruppe an bestimmte Plasma-Proteine gebunden, als Überträger wirken.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kilkson, R. (Dept. of Biophys., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Die mittlere zylindrische Verteilung der Elektronendichte beim Gurkenvirus Nr. 4.** (Arch. Biochem. Biophys. **67**, 53–58, 1957.)

Bei der Untersuchung von Gurkenvirus Nr. 4 in wäßriger Lösung durch Röntgenkleinwinkelstreuung ergab sich aus der mittleren zylindrischen Elektronendichte für den Virus ein Radius von 82 Å mit einem hohlen Zentrum von 38 Å Durchmesser, ähnlich wie beim Tabakmosaikvirus. Schalen hoher Elektronendichte wurden bei folgenden Abständen von der Zylinderachse beobachtet:

$$R = 23,\ 42,\ 66,\ 78\ \text{Å}.$$

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Porter, R. R. (Natl. Inst. for Med. Res., Mill Hill, London N.W. 7, England). **Isolierung und Eigenschaften eines Spaltproduktes aus dem Rinderserumalbumin, das die Fähigkeit zur Kombination mit Kaninchen-Antiseren behält.** (Biochem. J. **66**, 677–686, 1957.)

Bei der Proteolyse von Rinderserumalbumin durch Chymotrypsin innerhalb eines Dialysierschlauches erhielt man ein diffundierbares Spaltprodukt, das noch weiter zur Kombination mit Antirinderserumalbumin aus Kaninchen in der Lage war. Seine Isolierung gelang durch Zonenelektrophorese. Hierin findet sich Phenylalanin als N-endständige Aminosäure. Das Molekulargewicht dieses aktiven Fragments beträgt etwa 12000, aber

es dimerisiert leicht, wahrscheinlich unter dem Einfluß einer freien Sulfhydrylgruppe. Die Reaktion dieser Substanz mit verschiedenen Kaninchen-Antiseren wurde untersucht und die Ergebnisse zur Klassifizierung der verschiedenen Typen von Antikörpern verwendet, die anscheinend in sämtlichen Antiseren vorliegen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ya-e, M. (Biological Labor., Faculty of Education, Kumamoto Univ., Kumamoto, Japan). **Untersuchung über die Plasmolyse in Epidermiszellen von Blättern von *Saxifraga stolonifera* Meerb.** (Mem. Fac. of Educ., Kumamoto Univ. **5**, 209–215, 1957.)

Die plasmolytische Grenzkonzentration kleiner Zellen wird um 0,04 Mol höher als die großer gefunden, während sich purpurrot gefärbte Zellen nicht von ungefärbten unterscheiden und auch die Lage in der Blattfläche und unter großen Adern ohne Einfluß scheint. Im zeitigen Frühjahr ist die molare Konzentration alter Blätter deutlich höher als die junger, doch verschwindet dieser Unterschied später. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ziegenspeck, Herm. (Marien-Apotheke, Augsburg). **Die lipoide Oberfläche der Samen der *Juncus*-Arten und die lipoide Oberfläche der Vogelfedern. Eine Erklärung für die Biologie und die Verbreitung der Pflanzen.** (Selbstdruck, 1–14, 1957.)

Den Kolloidiker betreffen Abschnitte über Oberflächenstruktur, Schwimmfähigkeit und Flotation der Samen, die lipoide Oberfläche und das polarisationsoptische Verhalten der Federn, deren Verklebung und Anheften von Samen, deren Verbreitung am Ende gedeutet wird. Windverbreitung ist nicht die Regel, und auch dann kommen die Samen zum Schwimmen auf Wasserlachen, werden infolge Lipoidophilie meist von Vögeln aufgenommen und gelegentlich abgestreift. „Dieselben Kräfte, die das Gefieder der Vögel zusammenhalten und gegen Wasser abdichten, dienen dem Anheften der Samen. ... Die Netzoberfläche der Samen begünstigt das Anheften an den Haaren der Federn, weil Lipoide durch große Kapillaraktivität eindringen, das Wasser, nicht jedoch die Luft verdrängen." H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K. und A. Diskus (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Vitalfärbungen mit Nilblau und Brillanteresylblau.** (Protoplasma **48**, 429–451, 1957.)

Volle Zellsäfte färben beide Oxazine ähnlich, leere das erstere blau, das andere violett. Die Verunreinigung des Cresylblau durch Nilblau ruft auch in sehr niedrigen p_H-Stufen Färbung hervor. Beim Absterben der Zelle färben tropfige Reservefette Nilblau orangebraun. An leeren Zellsäften läßt sich Färbung schnell erzwingen, wenn nach kurzer elektroadsorptiver Wandfärbung in starkem Farbbade $^n/_{15}$ alkalische Phosphatpufferlösung geboten wird. Bei O_2-Mangel reduzierte Farbstoffe restituieren die Färbung durch 0,1% H_2O_2.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kuttig, W. (Pflanzenphys. Instit. d. Freien Univ. Berlin). **Weitere Beiträge zur Fluorochromierung der Sphärosomen pflanzlicher Zellen mit basischen Farbstoffen.** (Protoplasma **48**, 562–579, 1957.)

Die Fluoreszenz der Sphärosomen hängt vom O_2-Mangel ab und wird daher bei H_2O_2-Einwirkung aufgehoben. Manche Farbstoffe müssen zur Auslösung der Erscheinung zuvor reduziert werden, wobei die Sphärosomen nicht Reduktionsorte sein dürften, sondern Reduktionsprodukte anreichern. Bei andern Farbstoffen löst zusätzliche Wirkung von UV- oder Blaustrahlung Fluoreszenz aus. Geeignete Farbstoffe sind ferner oft hochgradig lipophil. Wichtig bleibt die Beachtung von Versuchsfehlern durch Verunreinigungen der Farbstoffe. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Beams, H. W., T. N. Tahmisian, R. Devine und E. Anderson (Dept. of Zoology, State Univ. of Iowa, Iowa City, Iowa, USA). **Ultrastruktur der Kernmembran einer in Heuschrecken parasitierenden Gregarine.** (Expt. Cell Res. **13**, 200–204, 1957.)

Es wird elektronenmikroskopisch Übereinstimmung des Baues der Kernmembran mit jener bei *Amoeba proteus* gefunden. Zwischen zwei äußeren, durchlöcherten Membranen liegt also eine Zwischenschicht, und die Rindenpartien des Kernes weisen gleichfalls Porosität auf.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Höfler, K. (Pflanzenphys. Inst. d. Univ. Wien). **Thioninfärbbarkeit der Zellmembranen von Süßwasseralgen.** (Protoplasma **48**, 522–534, 1957.)

Mit dem basischen, im Neutralen völlig dissoziierten Farbstoff ergeben die sehr große Zahl untersuchter Arten aller systematischen Gruppen nach Farbton- und -tiefe artspezifische Unterschiede, die aber nicht kurz zusammengefaßt werden können. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Methfessel, J. (Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Halle/Saale). **Papierelektrophorese und Enzymaktivität.** (Naturwiss. **44**, 329, 1957.)

Der in den Versuchen festgestellte Aktivitätsschwund (bis 80%) wird zurückgeführt auf die Elutionstechnik, die Elektrophorese selber und die trockne oder feuchte Lagerung der Papierstreifen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schneider, G. (Botan. Inst. d. Univ. Greifswald). **Über die Isolierung einer bisher unbekannten aromatischen Aminosäure aus den Samen von Agrostemma githago.** (Naturwiss. **44**, 422, 1957.)

Die aus wäßrigem Extrakt reifer Samen in alkalischem Milieu als Bleisalz ausgefällte und über den Kationenaustauscher Wofatit rein dargestellte Aminosäure recht ungewöhnlichen Verhaltens wird papierchromatographisch nach ihrem R_f-Werte in Butanol-Eisessig-Wasser bzw. in Phenol p_H 12 im Vergleich zu Phenylalanin, Tyrosin und Dopa charakterisiert. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Emanuel, C. F. und I. L. Chaikoff (Department of Physiologie, Univ. of California, Calif., USA). **Eine Methode zur raschen Darstellung von polymerisierten Desoxyribonukleinsäuren aus Geweben.** (Biochim. Acta **24**, 261–266, 1957.)

Die Methode, über die in dieser Arbeit berichtet wird, und deren Durchführung etwa eine Stunde in Anspruch nimmt, ist auch bei niedrigen Kern-zytoplasma-Verhältnissen gut zu gebrauchen. Die Kerne werden vom Gewebe durch eine gesteuerte Homogenisierung mittels eines hydraulischen Homogenisators abgetrennt. Dann werden die Zellkerne an Diatomeenerde adsorbiert. Das Nucleoprotamin wird freigesetzt, indem man die Kerne in konzentrierter Kaliumbromidlösung aufschwemmt und so zum Platzen bringt. Die erhaltene Desoxy-

ribonucleinsäure ist frei von Proteinen, Ribonucleinsäure und anorganischen Salzen. Sie besitzt einen hohen Polymerisationsgrad. Mit der geschilderten Methode soll Desoxyribonucleinsäure aus Geweben (einschließlich Gehirn, Lunge und Darm) der verschiedensten Wirbel- und Nicht-Wirbeltiere gewonnen werden können.

W. Stamm (Basel)

Cheftel, R. I., J. Moretti und J. Polonovski (Lab. de Biochimie, Univ. Paris, Frankreich). **Untersuchungen über die Peptide der Phosphorlipoidfraktion des menschlichen Serums.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **39**, 291–299, 1957.)

In dieser Arbeit versuchen die Autoren vom Lipoidextrakt des menschlichen Blutserums alle begleitenden Peptide abzutrennen. Hierzu verwenden sie: Dialyse, Verteilungschromatographie an der Zellulosesäule, Verteilung zwischen zwei Lösungsmitteln und Papierchromatographie. Trotz aller dieser Bemühungen verbleibt immer eine Peptidfraktion bei den Lipoiden. Diese ist nicht direkt mit Ninhydrin anfärbbar. Sie scheint auch immer die gleiche Zusammensetzung zu haben, gleichgültig, welche Reinigungsmethode angewandt wurde. Unter den identifizierten Substanzen ist Äthanolamin sehr stark vertreten. Die mögliche Bindung dieser Peptidfraktion an eine Kephalinfraktion wird diskutiert.

W. Stamm (Basel)

Fraenkel-Conrat, H. B. und B. Singer (The Virus Lab. Univ. of California, Calif., USA). **Virus-Resynthese. II.** Kombination von Proteinen und Nucleinsäuren verschiedener Virusstämme. (Biochim. Acta **24**, 540–548, 1957.)

Die Möglichkeit der Zusammenlagerung von Tabakmosaikvirus (TMV)-Protein und TMV-Nucleinsäure ist schon länger bekannt. Der Autor hat es in dieser Arbeit unternommen, diese Untersuchungen auf verschiedene TMV-Stämme auszudehnen. Die Zusammenlagerung von Protein und Nucleinsäure geschieht in Acetpuffer vom p_H 6. 1–10 mg Protein werden mit $^1/_{10}$ dieser Menge an Nucleinsäure kombiniert. Die im Experiment benutzten Virusstämme sind: der gewöhnliche Tabakmosaikvirus (TMV), der „maskierte" (M), der „gelbe Aucuba" (YA) und der „Holmes ribgras" (HR). Aktive Viren wurden erfolgreich kombiniert aus: 1. TMV-Nucleinsäure und M-Protein, 2. M-Nucleinsäure und TMV-Protein, 3. YA-Nucleinsäure und TMV-Protein, 4. YA-Nucleinsäure und M-Protein, 5. HR-Nucleinsäure und M-Protein, 6. TMV-Nucleinsäure und HR-Protein und 7. HR-Nucleinsäure und M-Protein. Die Infektiosität der Kombinationen lag innerhalb des Bereichs, der der Kombination TMV-Nucleinsäure und TMV-Protein entsprach. Im Falle 5. wurde aber eine Infektiosität erreicht, die viermal so groß war, als der HR-Nucleinsäure sonst zuzuschreiben war. Im starken Gegensatz zur Infektiosität, die durch die Nucleinsäurekomponente bestimmt wird, scheinen die serologischen Eigenschaften der Kombinationen mehr von der Proteinkomponente abhängig zu sein.

W. Stamm (Basel)

Geschwind, I. I. und Ch. Hao-Li (Hormon Research Lab., Univ. of California, Berkeley, Calif., USA). **Die Guanidierung einiger biologisch aktiver Proteine.** (Biochim. Acta **25**, 171–178, 1957.)

Die Verfasser untersuchen die Aktivität von Prolactin, dem Wachstumshormon und Lysozym nach ihrer Guanidierung. Über die Methode der Guanidierung vergleiche man das Original. Die Aktivität der so gewonnenen Derivate wurde wie folgt festgestellt: Das Wachstumshormon mittels des Tibia-Testes an hypophysektomierten Ratten, das Prolactin am Kropftest an Tauben und die Lysozymaktivität an phenol-getöteten M. lysodeictus. In allen Fällen hatte die Guanidierung keine Minderung der Aktivität im Vergleich zu der Aktivität des Ausgangsmaterials zur Folge. Zum Schluß der Arbeit geben die Autoren mögliche Verwendungszwecke für diese Derivate.

W. Stamm (Basel)

Burkhard, R. K., R. Bauer und R. M. Grossman (Deptm. of Chem., Kansas State Coll., Manhattan, Kansas, USA). **Wechselwirkung zwischen Homologen carcinogener Azofarbstoffe und Proteinen.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3209–312, 1957.)

Die Wechselwirkung von 4-Aminoazobenzol, 3′-Methyl-4-aminobenzol und 4′-Methyl-4-aminoazobenzol mit Rinderserumalbumin und den Proteinen in Rattenleberextrakten wurde durch Gleichgewichtsdialyse bei 0° C und p_H 6,8 untersucht. Die Ergebnisse wurden bezogen auf die Wechselwirkung zwischen Methylorange und Rinderserumalbumin. Die Menge der an Rinderserumalbumin gebundenen Azofarbstoffe nimmt in folgender Reihenfolge ab: 3′-Methyl-4-aminoazobenzol, 4′-Methyl-4-aminoazobenzol, 4-Aminoazobenzol, Methylorange. Ferner wurden Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit und der Anlagerung der verschiedenen Azofarbstoffe an die Proteine der Rattenleberextrakte festgestellt. Mißt man die Konzentrationen in Molen Farbstoff pro mg Stickstoff, so ergeben sich für die Proteine in den Rattenleberextrakten geringere Werte als für Rinderserumalbumin ($^1/_3$ bis $^1/_2$).

G. Reske (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

a) Grenzflächenstrukturen

Haul, R. A. W. und E. R. Swart (Nat. Chem. Res. Lab., Pretoria, Südafrika; und Inst. f. Phys. Chem. d. Univ. Bonn, Bonn). **Stufenförmige Krypton-Adsorption an Eisenkristallen.** (Z. Elektrochem. **61**, 380–384, 1957.)

Nach der BET-Methode wurde die Adsorption von Krypton an Eisenkristallen untersucht, die durch Reduktion aus synthetischem Magnetit hergestellt waren. Bei —196° C und relativen Drucken von etwa 3×10^{-4} weisen die Adsorptionsisothermen scharfe Kurven auf, die durch eine zweidimensionale Kondensation innerhalb der Monoschicht gedeutet werden. Bei höheren Drucken kann andeutungsweise die Bildung von Mehrfachschichten beobachtet werden. Es wird geschlossen, daß die gefundenen Diskontinuitäten durch die energetisch relativ homogenen Oberflächen der Metallkristalle ermöglicht werden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Cornelissen, J. und H. I. Waterman (The Technol. Univ., Inst. of Chem., Eng., Delft, Niederlande). **Bestimmung der Oberflächenspannung von Mineralölfraktionen bei 20° C über bei 20° C gemessene Daten der Ultraschallgeschwindigkeit und Dichte.** (Recueil **76**, 101–108, 1957.)

Die Oberflächenspannung wird auf graphischem Wege aus Ultraschallgeschwindigkeit und Dichte bestimmt. Das Diagramm mit der Ultraschallgeschwindigkeit bei 20° C und der Dichte bei 20° C als Koordinaten liefert für jedes Wertepaar den entsprechenden Wert für die Oberflächenspannung bei 20° C. Verschiedene Diagramme müssen für hydrierte und nicht hydrierte Ölfraktionen verwendet werden, während für die Bestimmung der Oberflächenspannung aus Viskosität und Dichte das gleiche Diagramm für beide Fälle genügte.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Takizawa, M. (Kagaku-Kenkyu-Jo, 31 Kamifujimae-cho, Komagome, Bunkyō-ku, Tokyo, Japan). **Oberflächenstruktur von Aktivkohle und Adsorption in flüssiger Phase. (I) Oberflächenausdehnung, berechnet aus der Adsorption von Jod und Methylenblau als Versuch zur Bewertung des Entfärbungsvermögens handelsüblicher Kohlen.** (Reports Sci. Res. Inst. [Kagaku-Kenkyu-Jo Hōkoku] **26**, 70–76, 1956.)

Die Mehrzahl der zur Entfärbung von Flüssigkeiten verwendeten Kohlen besitzen Oberflächenausdehnungen von 150 bis 330 S_M. Aber selbst Kohlen mit gleichen S_M-Werten zeigen doch stark unterschiedliches Entfärbungsvermögen, wobei solche mit größeren S_J-Werten im allgemeinen wirksamer sind (S_M und S_J bedeuten die aus der Adsorption von Methylenblau, bzw. Jod, aus wäßrigen Lösungen berechneten Werte für die spezifische Oberfläche (m^2/g)). Aus einer Beziehung, in die die Differenz zwischen S_J und S_M eingeht, lassen sich Bewertungsgrößen für die handelsüblichen Kohlen hinsichtlich ihrer Eignung u. a. zur Entfärbung von Zucker und Arzneimitteln angeben.

(II) Einfluß der primären Kohle auf die Zunahme von Kohlenstoff in der Oberfläche bei der Aktivierung. Ein Ausdruck für ihre Ausrichtung auf der Grundlage der Adsorption von Jod und Methylenblau. (Reports Sci. Res. Inst. [Kagaku-Kenkyu-Jo Hōkoku] **26**, 77–81, 1956.)

Zu Beginn des Aktivierungsprozesses bewirkt die Entfernung von Kohlenstoff zusammen mit der einiger öliger Kohlenwasserstoffe und Oxyde Erweiterung der Poren; so z. B. werden bei Holzkohle dabei Oberflächenausdehnungen von 50 bis 80 S_M erreicht. Dann verläuft die Porenerweiterung entsprechend S_M als linearer Funktion von

$$(S_J - S_M).$$

(III) Mechanismus der Adsorption von Karamel aus seinen wäßrigen Lösungen durch handelsübliche Aktivkohle. (Reports Sci. Res. Inst. [Kagaku-Kenkyu-Jo Hōkoku] **26**, 168–190, 1956.)

Handelsübliche Aktivkohlen lassen sich auf der Grundlage ihrer (S_J-S_M)-S_M-Beziehung in drei Gruppen einteilen. Am Beispiele von Karamellösungen wurde gezeigt, daß die relative Entfärbungskapazität mit dem S_M-Wert ansteigt. Die Adsorption von Karamel erfolgt dabei nach der Freundlichschen Adsorptionsisotherme.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mathews, D. H. (Dept. of Sci. and Ind. Res. Lab. Harmondsworth, Middlesex, England). **Harkins Parameter „K" bei der Bestimmung von Oberflächenausdehnungen.** (Chem. & Ind. **1957**, 465.)

Bei 19 Pulvern mit stark unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften wurde die Oberflächenausdehnung nach der BET-Methode unter Verwendung von Stickstoff bei 77° abs. bestimmt. Aus diesen Werten wurden die Konstanten K der Gleichung von Harkins und Jura (J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1366, 1944), die den relativen Gasdruck über einem Adsorbens zum adsorbierten Volumen in Beziehung setzt, berechnet. In manchen Fällen stand der so ermittelte nicht mit den nach Harkins möglichen Werten für K in Übereinstimmung, weshalb stets vor Anwendung der Harkins-Jura-Formel eine Kontrolle des Systems nach der BET-Methode zu empfehlen ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

De Boer, J. H., M. E. A. Hermans und J. M. Vleeskens (Lab. of Chem. Technol., Technol. Univ., Delft, Niederlande). **Chemosorption und physikalische Adsorption von Wasser an SiO_2. I und II.** (Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap. **60**, 45–53; 54–59, 1957.)

Die Oberfläche von SiO_2 ist, soweit sie mit Wasser in Berührung war, mit Hydroxylgruppen und – physikalisch adsorbierten – Wassermolekeln besetzt. Bei der Untersuchung der verschiedenen Trocknungsmethoden ergibt sich, daß sämtliches physikalisch adsorbierte Wasser entfernt werden kann, aber nahezu alle chemisch gebundenen OH-Gruppen haften bleiben. Dieser Zustand läßt sich bereits durch einfaches Trocknen an der Luft bei 120° erreichen. Wird die Temperatur erhöht, so stellt sich dabei ein Zustand teilweiser Dehydration ein, wobei die Anzahl der Hydroxylgruppen mit steigender Temperatur abnimmt. Gleichzeitig geht aber das Adsorptionsvermögen für polare Molekeln, wie Wasser oder Laurinsäure, zurück. Die Oberfläche nimmt einen um so mehr „hydrophoben" Charakter an, je höher die Dehydrationstemperatur ist. Der ursprüngliche „hydrophile" Charakter läßt sich durch Behandlung mit flüssigem Wasser – am besten einige Stunden bei 90° – zurückgewinnen; auch die Adsorptionsfähigkeit für polare Substanzen wird dabei erneuert. Bei diesem Re-Hydratationsprozeß bleibt die physikalische Struktur der Silicakörner unbeeinflußt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

De Boer, J. H. und J. M. Vleeskens (Geleen, Central Lab. Staatsmijnen, Lab. of Chem. Technol., Delft, Niederlande). **Chemosorption und physikalische Adsorption von Wasser an SiO_2. III. Einfluß von Wärme und Wasser auf Porenvolumen und Oberflächenausdehnung.** (Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap. **60**, 234–244, 1957.)

Wurde SiO_2 in der Form des Xerogels 72 Stunden bei 890° erhitzt, so trat dabei eine Oberflächenverminderung um 25% ein, während gleichzeitig das Porenvolumen um 38% reduziert wurde. Die entsprechenden Werte betrugen jedoch 44, bzw. 56%, wenn die Erhitzung nach 24 Stunden unterbrochen, das Gel abgekühlt, bei 90° rehydratisiert, bei 120° getrocknet, dann wieder 24 Stunden erhitzt und hierauf die Prozedur nochmals wiederholt wurde.

Ein sog. „hydrothermales Gel" (hergestellt durch Erhitzen von SiO_2 in Wasser in einem Autoklaven während 6 Stunden bei 230°) zeigte nur noch eine Oberfläche von 15% und ein Porenvolumen von 95%.

In einem SiO_2-Hydrogel wurde das Wasser durch Äthanol und dieses anschließend durch Äther ersetzt, dann dieses Produkt schnell in einem Autoklaven auf eine Temperatur dicht oberhalb der kritischen Temperatur der „Ätherbindung" zur Entfernung des Äthers gebracht.

Nach Behandeln dieses sog. „Aerogels" mit Wasser (bei 20°) und Trocknen der Probe über P_2O_5 war das Ergebnis umgekehrt wie im Falle des „hydrothermalen Gels". Hier betrug die Oberflächenverminderung nur 9%, die des Porenvolumens dagegen 85%. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Suhrmann, R. (Inst. f. phys. Chem. u. Elektrochem. der T. H. Hannover). **Untersuchungsmethode für die Chemosorption an festen Oberflächen, die den elektrischen Strom leiten.** (Génie Chim. **78**, 1–13, 1957.)

Art und Stärke der Chemosorption von Molekülen an einer festen Oberfläche sind bedingt durch die Art des Elektronenüberganges zwischen Adsorbens und Substrat. Dieser hängt von den elektrischen Eigenschaften der beiden Partner ab. Die Stärke der Chemosorption läßt sich durch die Änderung der photoelektrischen Empfindlichkeit, wie auch derjenigen des elektrischen Widerstandes eines Filmes aus dem Adsorbens feststellen, während die Moleküle an der Filmoberfläche chemosorbiert sind. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Munck, A. (Department of Biology, Massachusetts Inst. of Technology, Mass. General Hospital, Boston, Mass., USA). **Die Grenzflächenaktivität von Steroidhormonen und synthetischen Östrogenen.** (Biochim. Acta **24**, 507–514, 1957.)

In dieser Arbeit werden die Grenzflächenspannungen von Testosteron, Progesteron, Desoxycorticosteron, Hydrocortison, Diäthylstilböstrol und Östriol zwischen Wasser und Heptan mittels eines Nouy-Tensiometers bestimmt. Bei allen untersuchten Steroiden, außer Östriol, wird die Grenzfläche mit Steroiden gesättigt, wenn die Konzentration in der Wasserphase im Bereich von 5×10^{-7} (Diäthylstilböstrol) bis 2×10^{-4} Mol/Liter (Hydrocortison) liegen. Aus der Fläche, die die einzelnen Steroidmoleküle einnehmen, schließen die Autoren, daß Testosteron, Progesteron, Desoxycorticosteron und Diäthylstilböstrol mehr oder weniger flach zwischen den beiden Phasen ausgebreitet sind. Das Hydrocortisonmolekül dagegen soll auf der Seite liegen.

W. Stamm (Basel)

Holt, P. W. und C. W. Went (University of Reading). **Der Einfluß von Polykieselsäure auf monomolekulare Insulinfilme.** (Biochem. J. **65**, 13, 1957.)

Die Kraft/Flächenbeziehungen von Insulinfilmen auf Salzlösungen und Polykieselsäurelösungen werden über einen weiten p_H-Bereich hin untersucht. Die Kraft/Flächenbeziehungen von Insulinfilmen auf Salzlösungen zeigen die übliche S-Form. Der Film kollabiert bei Drucken von etwa 20 dyn/cm. Die p_H/Flächenbeziehung bei 10 dyn/cm ist W-förmig. Sie zeigt ein Maximum bei p_H 5,5 und Minima bei 3,5 und 8. Zwischen p_H 5,4 und 6,1 sind die Kraft/Flächenbeziehungen von Insulinfilmen auf 0,025 M Kieselsäurelösungen bei sehr niedrigen Drucken (unterhalb 2 dyn/cm) wie die entsprechenden auf Salzlösungen. Bei höheren Drucken verläuft dann die Kraft/Flächenkurve wesentlich steiler. Die Filme kollabieren erst bei Drucken, die größer sind als 30 dyn/cm. Bei Filmen auf 0,005 M Kieselsäurelösungen werden ähnliche, aber geringere Effekte erhalten.

W. Stamm (Basel)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Street, N. (Geology Dept., Univ. of Melbourne, Melbourne, Australien). **Oberflächenleitfähigkeit und Thixotropie.** (Austr. J. Chem. **10**, 207–208, 1957.)

Da bereits früher gezeigt werden konnte, daß die aus den Werten der ζ-Potentiale berechnete Oberflächenleitfähigkeit von kolloiden Dispersionen mit den Meßwerten übereinstimmt (N. Street, Austr. J. Chem. **9**, 333, 1956), wurden nunmehr umgekehrt Messungen der Oberflächenleitfähigkeit zur Berechnung des ζ-Potentials herangezogen, und zwar für konzentriertere Dispersionen, als durch Mikroelektrophorese erfaßt werden können. Hierbei wurden Literaturwerte über die relativen Leitfähigkeiten von Bentonitsuspensionen in KBr-Lösungen verschiedener Konzentrationen ausgewertet. Es ergab sich, daß das ζ-Potential mit steigender Elektrolytkonzentration (bis n/40) konstant bleibt und dann scharf abfällt, ebenso wie die Leitfähigkeit der Suspension. Letztere wird bei Konzentrationen von n/10 KBr negativ, was sehr geringe Beträge für das ζ-Potential erwarten läßt. Dies deckt sich auch mit der Beobachtung, daß in solchen Lösungen die Bildung thixotroper Gele einsetzt. Deren Strukturierung verursacht offensichtlich das Absinken der Leitfähigkeitswerte. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rutgers, A. J., M. de Smet und G. de Myer (Phys. Chem. Dept., Univ., Ghent, Belgien). **Einfluß der Turbulenz auf elektrokinetische Erscheinungen. Experimentelle Bestimmung der Dicke des diffusen Teils der Doppelschicht.** (Trans. Far. Soc. **53**, 393–396, 1957.)

An 10^{-5}, 10^{-4} und 10^{-3}n-Lösungen von Zn-diisopropylsalicylat in Benzol wurde in Glaskapillaren verschiedenen Durchmessers ein Einfluß der Turbulenz auf elektrokinetische Phänomene festgestellt. Der Effekt kann theoretisch gedeutet werden. Aus der theoretischen Behandlung des Problems resultiert ein Faktor f, dessen experimentelle Bestimmung über die Beziehung $f = \varrho/4\,\delta$ den Wert für δ, die Dicke des diffusen Teils der Doppelschicht, liefert. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Sparnaay, M. J. (Philips Res. Lab., Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Niederlande). **Nicht-Gleichgewichtszustände in der diffusen Doppelschicht.** (Trans. Far. Soc. **53**, 306–314, 1957.)

Berechnungen auf der Grundlage der Gouy-Chapman-Theorie zeigen, daß die Potentialverteilung und die Kapazität der diffusen Doppelschicht praktisch nur geringe Änderungen erleiden, wenn ein Gleich- oder Wechselstrom durch eine nicht polarisierte Elektrode fließt. Einige interessante Einzelheiten dieser Veränderungen werden erörtert. G. Reske (Frankfurt a. M.)

d) Heterogene Katalyse

Burke, R. F., R. L. Motard, L. N. Canjar und R. B. Beckmann (Carnegie Inst. of Technol., Pittsburgh, Pa., USA). **Der Einfluß der Korngröße von Katalysatoren auf die Hydrierung von Benzol an einem Nickelkatalysator mit Träger.** (J. Appl. Chem. **7**, 105–109, 1957.)

Im Zusammenhang mit einer Untersuchung über die Aufhydrierung von Benzol zu Cyclohexan an auf Kieselgel niedergeschlagenem Nickel und Nickeloxyd wurde der Einfluß der Korngröße des

Katalysators bei Temperaturen von 225°, 250° und 275° geprüft.

Dabei ergab sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante mit steigendem Zerteilungsgrad der äußeren Katalysatoroberfläche proportional ist, bis herab zu einer bestimmten Korngröße. Eine noch weitere Reduktion der Partikelgröße ist dann ohne Einfluß auf die Aktivität, da beim Erreichen der kritischen Korngröße genügend Platz vorliegt, um die gesamte aktive Substanz des Katalysators auf der Trägeroberfläche zu adsorbieren. Die Aktivitätszunahme mit abnehmender Teilchengröße läßt sich durch die Annahme deuten, daß die aktiven Stellen in den größeren Teilchen durch Benzolkondensation blockiert sind.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wicke, E. (Inst. f. phys. Chem., Univ. Hamburg). **Stationäre Zustände bei exothermen Reaktionen im Kontakt mit porösen Katalysatoren.** (Génie Chimique **77**, 153–162, 1957.)

Der Autor diskutiert das Problem, daß eine Aufschüttung poröser Körner von einem Gas durchspült wird, das durch Katalyse eine exotherme Reaktion mit der Oberfläche der Körner eingeht. Hierbei sind Porosität des Festkörpers, seine spezifische Oberfläche, Korngröße und der Druck des Gases von entscheidender Bedeutung. Größe und Richtung dieser Einflüsse werden getrennt untersucht. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Maenhout-van der Vorst, W., W. Dekeyser und A. Lagasse (Laboratorium voor Elektronenmikroskopie, Laboratorium voor Kristalkunde, Gent, Belgien). **Elektronenmikroskopische Untersuchung von ausgefälltem Silber in aktivierten Steinsalzkristallen.** (Physica **23**, 657–662, 1957.)

Fehlstellen in Silber-aktivierten Steinsalzkristallen wurden durch Erhitzen in Wasserstoffatmosphäre fixiert. Die dabei gebildeten Silberpräzipitate wurden dann ultra- und elektronenmikroskopisch untersucht. Flache monokristalline Flocken aus Silber, die (111)-Ebenen zeigten und parallel zu den entsprechenden Ebenen des Steinsalzes lagen, konnten festgestellt werden, ebenso wie gestaltlose Agglomerate und unregelmäßig gefüllte Kanäle. Dieser Befund bestätigt die Anschauungen von Mitchell, sowie die von Coulomb und Friedel über die Segregation von Lücken an den Plätzen von Fehlstellen. Einige der formlosen Niederschläge zeigten beim Erhitzen durch den Elektronenstrahl bis dicht unter den Schmelzpunkt eine eigenartige Erscheinung: das Präparat nahm plötzlich die Form eines locker schraubenförmig gewickelten Drahtes an.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

c) Aerosole und Schäume

Ellison, J. McK. (Environmental Hygienic Res. Unit., Med. Res. Council, London School of Hygiene and Tropical Med., London, England). **Extinktion von Licht durch Suspensionen von SiO_2-Staub.** (Proc. Phys. Soc. **70B**, 102–111, 1957.)

Die Anwendung von Näherungen durch Voraussetzung der Kugelgestalt auf die Lichtstreuung durch polydisperse Staubwolken wird theoretisch diskutiert. Ist der relative Brechungsindex der Teilchen gering und die Teilchengestalt nicht extrem, sind ferner die Teilchen nicht orientiert und betrachtet man nur die Vorwärtsstreuung bei Winkelwerten unter 30°, so ist die Streuung tatsächlich ziemlich ähnlich derjenigen von Wolken aus Kugeln der gleichen Größe. Vorwärtsstreuung und Extinktion von sorgfältig gereinigtem und in Flüssigkeiten suspendiertem SiO_2-Staub wurde unter Anwendung einer Extinktionsmethode gemessen. Bei Teilchen größer als 2μ ergab sich eine gute Übereinstimmung mit der Meckeschen Näherung. Für kleinere Teilchen ließen sich keine absoluten Extinktionsmessungen durchführen, aber durch relative Bestimmungen erkannte man die Anwesenheit von Aggregaten. Letztere beugen das Licht wie opake Scheibchen, während die nichtaggregierten Partikel anscheinend wie Kugeln nach den Modellen von Rayleigh und Gans streuen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nash, T. (Air Hygiene Lab., Central Pub. Health Lab., Colindale Ave., London N.W. 9, England). **Das Wasserhaltevermögen von CTAB-Naphthol-Schäumen.** (J. Appl. Chem. **7**, 392–397, 1957.)

Die Fähigkeit von Cetyltrimethylammoniumsalzen zur Schaumbildung bleibt auch in Gegenwart äquivalenter Mengen Naphthol erhalten, während dabei die Entwässerungsgeschwindigkeit unter dem Einfluß der Schwere ziemlich nachläßt. Diese Erscheinung wurde quantitativ verfolgt; sie findet eine Erklärung in der gelartigen Natur der Lösungen. Die Dichte des Schaumes war in Leitungswasser größer als in destilliertem Wasser, was auf den Sulfatgehalt des ersteren zurückzuführen ist. Eine Steigerung der NaCl-Konzentration im Wasser bis zu 2×10^{-4}% bewirkte eine Erhöhung der Schaumdichte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wooding, E. R. (Imperial Coll. of Sci. and Technol., London, England). **Konzentrationsänderungen in einem Aerosol.** (Proc. Phys. Soc. **70B**, 65 bis 70, 1957.)

Die Koagulationsgeschwindigkeit für ein Aerosol wurde aus der Smoluchowski-Gleichung unter der Voraussetzung berechnet, daß jeder Zusammenstoß zu einer Verschmelzung der Teilchen führt. Besteht eine Potentialschwelle rund um die Aerosolteilchen, die die Zahl solcher Vereinigungen reduziert, so läßt sich die Koagulationsgeschwindigkeit angeben. Durch Einsetzen numerischer Werte in die entsprechenden Gleichungen zeigt es sich, daß ein elektrisch geladenes Aerosol mit wesentlich anderer Geschwindigkeit koaguliert als solches in ungeladenem Zustand. Dagegen ist der Einfluß Van der Waalsscher Kräfte auf die Koagulation eines Aerosols aus Wassertröpfchen vernachlässigbar gering.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Boucher, R. M. G. **Die Koagulation industrieller Aerosole durch Ultraschall.** (Génie Chimique **77**, 163–172; **78**, 14–28, 1957.)

Im Rahmen eines Übersichtsreferates wird das Problem der industriellen Agglutination von Aerosolen durch Schall- und Ultraschallwellen diskutiert. Dabei wird näher auf die Bedeutung der neueren „statischen" Sirenen eingegangen, die zumindest eine originelle und wirtschaftliche Lösung der Senderfrage darstellen. Letztere war nämlich

das Hauptproblem, das sich der Zukunft dieses Verfahrens entgegenstellte. Nach einer kurzen Behandlung der apparativen Grundlagen der akustischen Koagulatoren wird auf die Fortschritte in der Entwicklung industrieller Apparaturen hingewiesen. Eine Reihe von Anwendungsbeispielen wurde aufgeführt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gunn, Ross (Office of Physical Research, US Weather Bureau, Washington D. C.). **Das Verhältnis der Leitfähigkeit positiver und negativer Leichtionen innerhalb eines Raumes neutraler Aerosolteilchen.** (J. Coll. Sci. **11**, 691–696, 1956.)

Die Diffusion atmosphärischer Ionen an die Teilchen eines Aerosols schafft eine Ladungsverteilung, die vom Verhältnis der Leitfähigkeit der positiven und negativen Kleinionen abhängt. Wenn die Aerosolteilchen elektrisch neutral sind, so hängt das Verhältnis der Leitfähigkeit von der Teilchenzahl pro Volumeneinheit, ihrer Größe, der Zahl der sich bildenden Ionenpaare, der Beweglichkeit der Kleinionen und dem Rekombinationskoeffizienten ab. H. W. Georgii (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Mataga, N. (Inst. of Polytechnics, Osaka Univ., Kita-ku, Osaka, Japan). **Bemerkung über die Farbstoffpolymerisation in Lösung.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 373–379, 1957.)

Der Konzentrationseinfluß auf die Absorptionsspektren von 2,8-Diaminoacridin (DDA) und 2,8-bis-Dimethylaminoacridin (BDAA) in verschiedenen organischen Lösungsmitteln wurde im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-6} und 10^{-2} Mol/l untersucht. Im Gegensatz zur Ansicht von Levshin (Žurnal Eksptl. i Teoret. Fiz. **28**, 201, 1956) bildet DDA sehr leicht höhere Polymere als nur Dimere in manchen organischen Lösungsmitteln; außerdem ist die Assoziationstendenz bei DDA größer als bei BDAA.

Die Assoziation dieser Moleküle ist stark empfindlich gegenüber dem verwendeten Lösungsmittel. Assoziationstendenz und die spektrale Verschiebung, die durch Dimerisation oder Polymerisation bedingt sein können, stehen nicht mit der Oszillator-Stärke der monomeren Bindungen dieser Moleküle in Zusammenhang, was ebenfalls für die verschiedenen Farbstoffionen in wäßriger Lösung gilt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shirai, M. und B. Tamamushi (Chem. Dept., Coll. of Gen. Educ., and Inst. of Sci., und Technol., Univ. of Tokyo, Meguro, Tokyo, Japan). **Dielektrische Untersuchung kolloidaler Lösungen. III. Die Beweglichkeit von Micellen aus langkettigen Amin-Hydrohaliden.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 411–414 1957.)

Die elektrophoretischen Beweglichkeiten von Dodecylaminhydrochlorid, -hydrobromid und -hydrojodid, wie auch der Hydrochloride von Tetra- und Hexadecylamin wurden gemessen. Sie nehmen mit steigender Konzentration ab, was auch nach dem elektrostatischen Modell der Micellenstruktur zu erwarten ist.

Die Anteile der an die Micellen gebundenen Gegenionen werden aus den gemessenen elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeiten berechnet. Die Werte stimmen überein mit dem Ergebnis der Bestimmung der Überführungszahl.

Die Berechnung der ζ-Potentiale der Micellionen erfolgt aus den Beweglichkeiten im elektrischen Feld nach der Formel von Henry. Diese müssen jedoch niedriger liegen als die tatsächlichen Werte, wenn man die zu erwartenden Hochfrequenzeffekte berücksichtigt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

e) Gele

Sönnerskog, S. (A-B Svenskt Konstsilke, Borås, Schweden). **Anionenaustauscher-Polymere aus Natrium-Zellulose-Xanthogenat und Polyäthylenimin.** (Acta Chem. Scand. **11**, 573–575, 1957.)

Alkalische Lösungen von Natrium-Zellulose-Xanthogenat reagieren bei Raumtemperatur mit Polyäthylenimin. Liegt letzteres im Überschuß vor, so findet schrittweise eine Koagulation statt, die von einer starken Synärese begleitet ist. Das schließlich entstehende transparente Gel zeigt alle Merkmale von Gummielastizität im qualitativen Sinne. Bei anschließender Reinigung des Gels in Wasser tritt eine weitere deutliche Veränderung ein. Die Probe behält dann ihre geometrische Form, und ihr Quellungszustand bleibt nahezu unverändert. Darüber hinaus ist das gereinigte Gel unlöslich in Schweizers Reagens. Als Ursache dieses Verhaltens wird die Bindung einer beträchtlichen Menge von Polyäthylenimin an Zellulosemoleküle unter Aufbau einer unbegrenzten Vernetzung angenommen. Letztere wird durch die Reinigung unterbrochen, weil dabei die die Reaktion bewirkenden Ionen weggespült werden.

Das gequollene gereinigte Gel wirkt als Anionenaustauscher. Seine maximale Austauschkapazität beträgt 44 m-Aequiv./g.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nukleinsäuren, Kautschuk)

Labaw, L. W. und R. W. G. Wyckoff (Natl. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Natl. Inst. of Health, Publ. Health Serv., US Dept. of Health, Education, and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Die Struktur der Kristalle des Proteins aus dem Bohnenmosaikvirus.** (Arch. Biochem. Biophys. **67**, 225–236, 1957.)

Aus Messungen an einer Reihe von elektronenmikroskopischen Aufnahmen von Einkristallen des Bohnenmosaikvirus-Proteins folgt, daß hier 4 Moleküle eine kubische Einheitszelle der Kantenlänge 345 Å ausfüllen, was bei dichtester Packung einem Durchmesser der einzelnen Partikel von 245 Å in getrocknetem Zustande entsprechen würde. Die einzelnen Flächen der Kristalle werden diskutiert, und aus ihrer Form wird auf die Art des Kristallwachstums geschlossen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tanford, C. und S. A. Swanson (Dept. of Chem., State Univ. of Iowa, Iowa, USA). **Die Konfiguration des alkalisch-denaturierten β-Lactoglobulins.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3297–3298, 1957.)

Die Dissoziation der phenolischen Gruppen des β-Lactoglobulins oberhalb $p_H = 10$ wurde auf spektralphotometrischem Wege verfolgt. Entsprechend der Theorie von Linderstrøm-Lang sollte deren effektiver p_H-Wert mit zunehmender

negativer Ladung des Moleküls steigen, da dann die Anziehungskraft zwischen dieser Ladung und den dissoziierenden Protonen sich stärker auswirkt. Demgegenüber erwies sich aber $p_H - \log \alpha/(1-\alpha)$ als ziemlich unabhängig von der Ladung. Dies wurde entsprechend früherer Beobachtungen am Serumalbumin durch die Annahme einer quellbaren Konfiguration dieses Proteins bei p_H-Werten oberhalb 10 gedeutet, wobei allerdings auch ein wesentlich niedrigeres Molekulargewicht vorliegen kann. Es zeigte sich, daß im p_H-Bereich zwischen 10 und 12 die Titration der phenolischen Gruppen reversibel ist, jedoch nicht mehr oberhalb $p_H = 12$, was auf eine andersartige Strukturänderung hindeutet. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Watanabe, S. und W. Sleator, jr. (Dept. of Physiol., Washington Univ., School of Med., Saint Louis, Miss., USA). **Die Wechselwirkung zwischen ATP und Myosin B: Kinetische Untersuchungen mit der Lichtstreuungsmethode.** (Arch. Biochem. Biophys. **68**, 373–395, 1957.)

Durch Verfolgerung und Änderung der Lichtstreuung während der Reaktion durch automatische Registrierung wurde die Wechselwirkung zwischen ATP und Myosin B in Lösung untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Hin- und Rückreaktion wurden hierbei bestimmt. Bei der Diskussion des Reaktionsmechanismus findet der Einfluß von Äthylendiamintetraessigsäure (= ADTE) keine befriedigende Erklärung, der bei Abwesenheit von zweiwertigen Kationen, wie Mg^{2+} und Ca^{2+}, zu beobachten ist. Die Deutung durch einen Entzug von ATP läßt die Frage nach dem Mechanismus dieses Vorganges offen. Aber auch die Wirkung des Komplexbildners bei Gegenwart von Mg^{2+} kann nicht hinreichend durch die Bindung dieser Ionen und somit ihrer Entfernung aus dem System erklärt werden. Die Möglichkeit einer Komplexbildung aus den 4 Komponenten Myosin, Magnesium, ATP und ADTE bleibt bestehen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Oth, J. F. M., E. T. Dumitru, O. K. Spurr, jr. und P. J. Flory (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA). **Phasengleichgewicht bei der hydrothermalen Schrumpfung von Collagen.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3288–3289, 1957.)

Es wurde festgestellt, daß, im Gegensatz zur Annahme anderer Autoren, die Temperatur für den Einsatz der Schrumpfung beim Kollagen wesentlich höher liegt, als dem Phasengleichgewicht zwischen kristalliner und amorpher Phase entsprechen würde. Dazu wurde eine Methode ausgearbeitet, die die Bestimmung des Gleichgewichtszuges bei einer gegebenen Temperatur gestattet. Hierbei wird eine mit Formaldehyd gegerbte Faser senkrecht zwischen zwei Klammern aufgehängt, wobei die obere mit einem entsprechenden Meßinstrument für die Zugspannung kombiniert ist. Durch Eintauchen in temperierte 3 m-KCNS-Lösung wird so die Faser zu partieller Kontraktion gezwungen in der Weise, daß amorphe, d. h. geschrumpfte Bezirke an kristalline (native) anschließen. Die Faserlänge läßt sich so justieren, daß eine Zugspannung auftritt, die wenigstens 30 Minuten konstant bleibt. Die Annäherung an den Gleichgewichtszustand wird dadurch angedeutet, daß eine geringe Spannungsänderung – hervorgerufen durch eine schwache Veränderung der Länge – eine solche gegenüber dem Gleichgewichtswert zur Folge hat. Die beobachtete Spannung ist unabhängig vom Schrumpfungsgrad der Faser, solange kristalline Bezirke übrigbleiben. Durch Messung der Zugspannung für den Gleichgewichtszustand als Temperaturfunktion gelang die Berechnung der latenten Schmelzwärme des Kollagens pro Mol Peptideinheiten. Die dabei gewonnenen Werte stimmen ziemlich gut mit kalorimetrisch, bzw. durch Feststellung der Senkung des Schmelzpunktes durch Glykol ermittelten überein.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lal, H. und M. S. N. Rao (Phys. Chem. Div., Natl. Chem. Lab., Poona, Indien). **Metall-Protein-Wechselwirkungen in Puffer-Lösungen. I. Eine elektrophoretische Untersuchung der Wechselwirkungen von Kupfer-, Zink-, Cadmium- und Kobaltionen mit nativen und modifizierten Serumalbuminen.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3050–3056, 1957.)

Die bekannten Daten über die Bindung von Kupfer- und Kobaltionen durch Serumalbumin in Acetatpuffer von $p_H = 6{,}5$ und Ionenstärke 0,2 wurden zusammen mit den zugehörigen Meßwerten der elektrophoretischen Wanderungsgeschwindigkeit analysiert. Dies geschah zur Stützung der Arbeitshypothese, nach der die Metall/Protein-Wechselwirkungen durch die Konkurrenz zwischen Metall- und Wasserstoffionen bei der Kombination mit einer gegebenen Anzahl Gruppen am Proteinmolekül gedeutet werden. Dazu wird eine innere Assoziationskonstante definiert, die die Assoziation des Metallions mit dem Protein im Gleichgewichtszustand ausdrückt. Im Falle der Kobalt-III-Ionen behielt ihr Betrag, der der Kombination mit den Carboxylgruppen des Serums entspricht, im gesamten Bereiche der Protein/Metall-Bindung den gleichen Wert; außerdem war er so niedrig, wie man ihn gewöhnlich bei Metall-Acetat-Komplexen beobachtet. Demgegenüber nahm die Assoziationskonstante bei der Vereinigung von Cu^{2+}-Ionen mit den Imidazolgruppen des Serumalbumins mit der Anzahl der gebundenen Metallionen ab. Dies wird durch die Annahme einer möglichen gesteigerten Wechselwirkung mit den freien Carboxylgruppen des Proteins in einem Zustande häufigerer Metallbindungen gedeutet.

Als Proteinpräparate wurden verwendet: natives sowie verestertes und acetyliertes Rinderserumalbumin. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jirgensons, B. und L. Straumanis (Univ. of Texas, M. D. Anderson Hosp. and Tumor Inst., Dept. of Biochem., Houston, Tex., USA). **Optische Drehung und Viskosität von nativen und denaturierten Proteinen. VIII. Untersuchung der Dispersion der optischen Drehung.** (Arch. Biochem. Biophys. **68**, 319–329, 1957.)

Die Dispersion der optischen Drehung wurde bei Serumalbumin (vom Menschen), γ-Globulin und dem metallbindenden β-Globulin untersucht. Es ergaben sich beträchtliche Unterschiede zwischen verschiedenen Albuminpräparaten aus dem Menschenserum, besonders, wenn diese alkalidenaturiert waren. Bei Chymotrypsin, Chymotrypsinogen und γ-Globulin fand man niedrige Dispersionskonstanten in der Größenordnung von 2200 Å.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tinoco, I. jr. (Sterling Chem. Lab., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Die Polymerisation von enzymatisch aktivem α-Chymotrypsin.** (Arch. Biochem. Biophys. **68**, 367–372, 1957.)

Im p_H-Bereich ihrer stärksten katalytischen Aktivität beobachtet man beträchtliche Anzie-

hungskräfte zwischen den Molekülen von α-Chymotrypsin. Diese bewirken eine merkliche Polymerisation in solchen Lösungen des Enzyms, wie man sie gewöhnlich bei kinetischen Untersuchungen mit Chymotrypsin verwendet. Bei Ionenstärken über 0,1 liegt das Enzym jedoch praktisch in monomerer Form vor, weshalb dann keine Verfälschung der kinetischen Ergebnisse zu befürchten ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bromer, W. W., A. Staub, E. R. Diller, H. L. Bird, L. G. Sinn und O. K. Behrens (Lilly Res. Labs., Indianopolis 6, Ind., USA). **Die Aminosäurenfolge im Glucagon. I. Aminosäurenzusammensetzung und Aminosäurenendgruppenanalyse.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2794–2798, 1957.)

Nach den analytischen Ergebnissen ist das Glucagon ein kleines Protein, das aus einer einzigen Kette mit 29 Aminosäureresten besteht. Nach der Dinitrophenolmethode tritt Histidin als endständige Aminosäure auf, während man durch Einwirkung von Hydrazin und Carboxypeptidase Threonin als C-terminalen Rest ermitteln konnte. Glucagon enthält 7 Aminosäurenreste nur jeweils einmal; davon konnten Methionin, Tryptophan, Valin und Alanin aus dem C-Terminus des Moleküls durch Carboxypeptidase freigesetzt werden. Die Struktur des Proteins wird teilweise formuliert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bromer, W. W., L. G. Sinn und O. K. Behrens (Lilly Res. Labs., Indianopolis 6, Ind., USA). **Die Aminosäurenfolge im Glucagon. II. Hydrolyse von Glucagon mit Chymotrypsin.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2798–2801, 1957.)

Durch Behandlung mit Chymotrypsin konnte man im Glucagon die Hydrolyse von 5 Peptidbindungen erreichen. Die dabei entstehenden 6 Peptidbruchstücke wurden isoliert mittels eines Ionenaustauschers (DOWEX 50–X 2). Sie enthalten insgesamt 29 Aminosäurenreste und entsprechen der Zusammensetzung des Proteins. Für 4 dieser Peptide wird ihre wahrscheinliche Lokalisierung innerhalb der Polypeptidkette des Glucagons angegeben. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bromer, W. W., A. Staub, L. G. Sinn und O. K. Behrens (Lilly Res. Labs., Indianapolis 6, Ind., USA). **Die Aminosäurenfolge im Glucagon. III. Die Hydrolyse von Glucagon durch Trypsin.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2801–2805, 1957.)

Durch Trypsinhydrolyse wurde sehr schnell die Spaltung von zwei Peptidbindungen und etwas langsamer die von drei weiteren im Glucagon erreicht. Mittels Ionenaustauscher und Elektrophorese wurden die nach 2,25 und nach 50 Stunden Einwirkung des proteolytischen Enzyms erhaltenen Fragmente isoliert. Ihre Zusammensetzung läßt auf folgende Reihenfolge der Aminosäurenreste im Glucagon schließen: His (ser, glu, gly, thr, phe) thr (ser, asp, tyr) ser, lys, tyr (leu, asp, ser, arg) arg, ala (glu, asp, phe) val (glu, try) leu (met, asp) thr.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

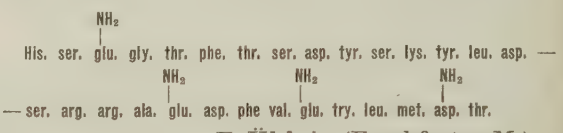
Sinn, L. G., O. K. Behrens und W. W. Bromer (Lilly Res. Labs., Indianopolis 6, Ind., USA). **Die Aminosäurenfolge im Glucagon. IV. Die Hydrolyse von Glucagon mit Subtilisin.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2805–2807, 1957.)

Durch proteolytischen Angriff von Subtilisin gelang die Spaltung von 10 Peptidbindungen im Glucagon. Die dabei entstandenen 11 Fragmente fraktionierte man durch Chromatographie mit DOWEX 50 und Gegenstromverteilung. Der Einbau der hiermit gewonnenen Ergebnisse in das bis jetzt vorliegende Bild über den Aufbau der Polypeptidkette dieses Proteins wird versucht.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bromer, W. W., L. G. Sinn und O. K. Behrens (Lilly Res. Labs., Indianopolis 6, Ind., USA). **Die Aminosäurenfolge im Glucagon. V. Lokalisierung der Amidgruppe, Säureabbau und Strukturformulierung.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2807–2810, 1957.)

Auf Grund der Ergebnisse des partiellen Säureabbaues gelang es, auch die letzten noch unbekannten Reihenfolgen der Aminosäuren in der Glucagon-Kette aufzuklären und die Lage der 4 Amidgruppen festzulegen. Die folgende Strukturformel des Proteins darf folglich als gesichert angenommen werden:



E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bull, H. B. (Biochem. Dept., State Univ. of Iowa, Iowa City, Iowa, USA). **Adsorbierte monomolekulare Schichten von Ovalbumin.** (Arch. Biochem. Biophys. **68**, 102–111, 1957.)

Das Minimum der freien Energie für die Adsorption von Ovalbumin an Pyrex-Glas bei $p_H = 4{,}66$ und 30° beträgt 68,29 cal/Mol. Die funktionelle Darstellung der Flächenausdehnung in Abhängigkeit vom angewandten Druck zeigt, daß der adsorbierte Film hier kompakter ist als an der Grenzfläche Luft/Wasser.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mihalyi, E., K. Laki und M. I. Knoller (Natl. Heart Inst. and Natl. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, Natl. Inst. of Health, Publ. Health Serv., US Dept. of Health, Education, and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Nukleinsäuren- und Nukleotidgehalt von Myosin-Präparaten.** (Arch. Biochem. Biophys. **68**, 130–143, 1957.)

Myosinpräparate enthalten 0,5—0,8% Ribonukleinsäure, die sich durch die gewöhnlichen Reinigungsverfahren nicht abtrennen läßt. Dagegen ist ihre Extraktion durch heiße 10%ige NaCl-Lösung möglich, ebenso läßt sie sich teilweise durch Verdauung mit Ribonuklease entfernen. Die physikalisch-chemischen und enzymatischen Eigenschaften von Myosin bleiben bei der Depolymerisation der Ribonukleinsäure durch das Enzym unbeeinflußt. In den heißen Extrakten fand man Hydrolyse-Produkte der Nukleinsäure, dazu etwas freies Adenin. In Myosin-A-Präparaten war der Anteil an letzteren gering, stärker dagegen in Myosin B. Nach Extraktion der Nukleinsäure auf diesem Wege blieb immer noch ein Phosphorgehalt von 0,5 bis 0,8 Mol/10^5 g Protein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sanger, F. und L. F. Smith (Cambridge Univ., Cambridge, England). **Die Struktur des Insulins.** (Endeavour **16**, Nr. 41, 48–53, 1957.)

Im Rahmen eines Sammelreferates wird über die Aufklärung der vollständigen Insulinstruktur berichtet. Die Autoren schließen aus ihren Ergeb-

nissen, daß Insulin und wahrscheinlich auch andere Proteine einheitliche Substanzen ganz bestimmter Struktur sind und nicht bloß den Gesetzen der statistischen Wahrscheinlichkeit unterworfene Polymere von Aminosäuren darstellen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ehrenpreis, S., P. H. Maurer und J. S. Ram (Dept. of Pathol., Univ. of Pittsburgh, School of Med., Pittsburgh, Penn., USA). **Modifiziertes Rinderserumalbumin. I. Herstellung und physikalisch-chemische Untersuchungen einiger Derivate.** (Arch. Biochem. Biophys. **67**, 178–195, 1957.)

Der Einfluß einer Behandlung mit salpetriger Säure (Desaminierung), Acetylierung, Guanidierung und Hitzedenaturierung auf Rinderserumalbumin wurde nach verschiedenen physikalisch-chemischen Methoden (Löslichkeit, Papierelektrophorese, Sedimentation, Agar-Diffusion, Viskosität, Farbstoffbindung und optische Drehung) untersucht. Jede einzelne Modifikation bewirkte deutliche Veränderungen im Verhalten des Rinderserumalbumins, jedoch sind Natur und Stärke der Effekte in jedem Fall verschieden.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maurer, P. H., J. S. Ram und S. Ehrenpreis (Dept. of Pathol., Univ. of Pittsburgh, School of Med., Pittsburgh, Penn., USA). **Modifiziertes Rinderserumalbumin. II. Immunochemische Untersuchungen.** (Arch. Biochem. Biophys. **67**, 196–212, 1957.)

Quantitative immunochemische Untersuchungen über die homologen und heterologen Reaktionen von Rinderserumalbumin, sowie seiner desaminierten, acetylierten und guanidierten Derivate sowie der bei ihrer Hitzedenaturierung entstandenen Produkte, wurden durchgeführt. Es konnte nachgewiesen werden, daß die $—NH_3^+$-Gruppen für sich nicht an der Wechselwirkung zwischen Rinderserumalbumin und seinem Antikörper teilnehmen.

Weiter wurde festgestellt, daß Hitzedenaturierung größere immunochemische Veränderungen im Rinderserumalbumin bewirkt, als durch die chemische Modifikation erreicht wird. Acetylierte und stark desaminierte Derivate dieses Proteins sind anscheinend resistent gegen Hitze, während dagegen natives Rinderserumalbumin und seine Guanidinvariante bei Erhitzung starke Strukturveränderungen erfahren.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ram, J. S. und P. H. Maurer (Dept. of Pathol., Univ. of Pittsburgh, School of Med., Pittsburgh, Pa., USA). **Modifiziertes Rinderserumalbumin. III. Hydrolyse-Untersuchungen mit Trypsin, Chymotrypsin und Pepsin.** (Arch. Biochem. Biophys. **70**, 185–204, 1957.)

In Fortführung früherer Untersuchungen über acetylierte, guanidierte und desaminierte Derivate von Rinderserumalbumin und ihrer wärmedenaturierten Produkte wurde nunmehr ihr Verhalten als Substrate gegenüber den drei Enzymen Trypsin, Chymotrypsin und Pepsin erforscht. Dabei verhält sich jedes Derivat als verschiedenes und unabhängiges Protein mit eigener, charakteristischer Kinetik bei der Hydrolyse durch die drei Enzyme. Nach den Ergebnissen der proteolytischen Versuche erfolgt bei sämtlichen drei chemischen Modifikationen Denaturierung des Rinderserumalbumins. Die beobachteten Veränderungen in den optimalen p_H-Werten, der Michaelis-Menten-Konstanten und der Geschwindigkeiten der proteolytischen Hydrolyse der Serumalbuminderivate wird auf der Grundlage sterischer Effekte, von Änderungen in der Ladungsverteilung oder durch abweichende Spezifität des durch die chemischen Modifikationen entstehenden Proteins diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Staudinger, H. und M. Staudinger (Freiburg i. Br.). **Makromoleküle in der Biologie.** (Folia Pharmaceutica, Istanbul, **3**, 285–292, 1957.)

Sammelreferat über die Bedeutung der Makromoleküle in der Biologie. Besonders behandelt werden u. a.: die große Variationsmöglichkeit bei Makromolekülen, ihre Stabilität und Form sowie die Rolle, die diese Eigenschaften für die aus ihnen erstellten Zellstrukturen spielen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Porter, R. R. und E. M. Press (Natl. Inst. for Med. Res., The Ridgeway, London N.W. 7, England). **Die Fraktionierung von Rinder-γ-Globulin durch Verteilungschromatographie.** (Biochem. J. **66**, 600–603, 1957.)

Rinder-γ-Globulin konnte auf dem Wege über die Verteilungschromatographie in eine Reihe von einander überlappenden Fraktionen aufgetrennt werden. Die N-Endgruppenbestimmung in den Fraktionen ergab, daß zwar die teilweise Fraktionierung von Komponenten mit den N-endständigen Aminosäuren Asparaginsäure, Serin und Alanin erreicht wurde, jedoch nicht die Fraktionierung von γ-Globulin mit N-terminalem Valin. Der Vergleich der N-Endgruppenbestimmung von β- und γ-Globulinen sowie anderer experimenteller Hinweise führte zur Vermutung, daß sich hier ein Teil des γ-Globulins eng an das β-Globulin anschließt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Maurer, P. H. (Pittsburgh, Penn., USA) und S. Korman (Dept. of Biochem., Columbia Univ., Coll. of Physicians and Surgeons, New York, N.Y., USA). **Immunochemische und physikalische Eigenschaften von Carboxymethyl-Proteinen.** (Arch. Biochem. Biophys. **67**, 145–153, 1957.)

Aus den Messungen von Viskosität, optischer Drehung und der Bestimmung des immunochemischen Verhaltens der untersuchten Proteine (Serumalbumine, γ-Globuline und Ovalbumin aus verschiedenen Quellen) ergibt sich, daß die Carboxymethylierungsreaktion in gewissem Umfange Denaturierung des Proteins bewirkt. Die Ergebnisse der immunochemischen Untersuchung zeigen nicht allein, daß die Spezifität der CM-Proteine von der der nativen differiert, sondern ebenso, daß die eingeführten CM-Gruppen als spezifische Determinanten wirken. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Main, R. K. und L. J. Cole (Biol. and Med. Sci. Div., US Naval Radiol. Defense Lab., San Francisco, Cal., USA). **Chromatographie von Desoxyribonukleinsäuren an Kalziumphosphatsäulen.** (Arch. Biochem. Biophys. **68**, 186–195, 1957.)

Desoxyribonukleinsäure (DNS) aus Kälberthymus wurde in 0,005 m-Phosphatpuffer an Kalziumphosphatsäulen chromatographiert. Beim Eluieren wurden die Fraktionen über einen Zeitraum von 120 Stunden stündlich gesammelt. Der Verlauf der Elution der DNS wurde durch Messung der Absorption bei 260 mμ für jede einzelne Fraktion verfolgt. Dabei ergab sich, daß fast 72% der Gesamtmenge an UV-absorbierender Substanz mit

Phosphatpufferlösungen konstanten p_H-Wertes im Konzentrationsintervall zwischen 0,15 und 0,25-molar erfaßt werden und bei weiterer Konzentrationssteigerung bis 0,40-molar keine neuen Absorptionsmaxima auftreten. Weiter wurde geprüft, inwieweit die Säule zur Unterscheidung von nativer DNS gegenüber ihren Spaltprodukten nach kurzzeitiger Einwirkung (30 Minuten) von DNS-ase in der Lage ist. Bei Mischungen zeigten sich drei Absorptionsmaxima, deren letztes erst bei einer Pufferkonzentration von 0,2-molar auftrat und das den Verhältnissen entspricht, wie man sie sonst bei der Chromatographie von unbehandelter DNS antrifft. Damit besteht die Möglichkeit, bei ziemlich neutralen p_H-Werten und geringer Ionenstärke durch Chromatographie an Kalziumphosphat die hochmolekularen Desoxypolynukleotide von nativer DNS abzutrennen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Grodsky, G. M. und H. Tarver (Dept. of Physiol. Chem., School of Med., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Untersuchung der Rekonstitution von Insulin unter normalem und bei hohem Druck mittels einer Tracer-Methode. Austausch und Adsorption von Alanin an Insulin.** (Arch. Biochem. Biophys. **68**, 215–228, 1957.)

Nach Entfernung des endständigen Alanins vom Insulin durch Carboxypeptidase konnte die Rekombination von Alanin mit dem Protein nicht nachgewiesen werden, wie mit C^{14}-markiertem Alanin als Indikator demonstriert wurde. Auch durch die Gegenwart von aktivem Insulin in 20%iger Zuckerlösung bei normalem, ja nicht einmal bei einem Druck über 6000 atm., wurde die Alaninaufnahme durch das abgebaute Insulin erreicht, obwohl auch der p_H-Wert des Mediums und die Alaninkonzentration in weitem Bereich variiert wurden. Jedoch gelang die Bindung der Aminosäure an das Protein bei Gegenwart von Metallionen. Dieser Effekt wurde als Funktion von Metallionenkonzentration, p_H-Wert und Reaktionsgeschwindigkeit verfolgt.

Ein Austausch zwischen Alanin im Protein und markiertem freien Alanin in der Lösung war bei Gegenwart von Carboxypeptidase oder Trypsin in keinem Falle nachzuweisen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schlichtkrull, J. (Terapeutisk Laboratorium, København, Dänemark). **Insulin-Kristalle. V. Keimbildung und Wachstum von Insulin-Kristallen.** (Acta Chem. Scand. **11**, 439–460, 1957.)

Aus gepufferten NaCl-Lösungen scheidet sich Rinder-Insulin in geometrisch rhomboederähnlichen Kristallen ab. Während des Kristallisationsprozesses wurden laufend Bestimmungen der Konzentration an gelöstem Insulin durchgeführt. Zu gleicher Zeit wurden Proben abgenommen, in denen die Kristallisation durch Verdünnen mit einer Zinkchloridlösung unterbrochen wurde. Nach einem bestimmten Auszählverfahren wurden Gesamtvolumen und Oberfläche der Kristalle, wie auch ihre Größenverteilung ermittelt; ferner auch die Teilchengröße in diesen Proben bestimmt. Dabei ergab sich gegenseitige Proportionalität zwischen Gesamtzahl, Länge, Oberfläche und Volumen der Teilchen während des Kristallisationsprozesses, mit Ausnahme einer kurzen Anfangsperiode.

Die experimentellen Ergebnisse lassen sich durch die einfache Annahme voraussagen, daß die Keime hauptsächlich an der Kristalloberfläche gebildet werden. Solche Selbstreproduktion der Keime ließ sich dann nicht beobachten, wenn das Insulin in zwillingsartig verzerrter Form kristallisierte. Für den Keimbildungsprozeß ist primär entscheidend, ob die äußere Oberfläche des Systems Glas oder Luft ausgesetzt ist. Die Keimbildung wird vermindert, wenn man die Kristallisation in einem Paraffin- oder Kunststoffgefäß ausführt, außerdem wird sie beträchtlich durch Schaum oder Vergrößerung der Oberfläche verstärkt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schlichtkrull, J. (Novo Terapeutisk Laboratorium, København, Dänemark). **Insulin-Kristalle. VI. Das anisotrope Wachstum von Insulin-Kristallen.** (Acta Chem. Scand. **11**, 484–486, 1957.)

Rhomboedrische Kristalle von Schweine-Insulin bilden sich in einem Medium, das Indische Tinte (Pelikan Nr. 541) enthält. Das Wachstum der isolierten schwarzen Kristalle läßt sich in einem ungefärbten Medium fortsetzen. Dabei kann man beobachten, daß Insulin an drei der Flächen, die an einem der stumpfen Scheitel zusammentreffen, nicht niedergeschlagen wird, während an den drei diesen entgegengesetzten Flächen das Wachstum mit unveränderter Geschwindigkeit anhält. Letztere ist proportional zu $(c_s - c)^2$, worin c_s die tatsächliche und c die Endkonzentration an Insulin im Medium darstellt. Die Anisotropie des Wachstums ist ein Beweis für die Asymmetrie der Atomkonfiguration innerhalb der Einheitszelle.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rosen, D. und S. Brohult (Gustaf Werner Inst. for Nuclear Chem. and Inst. of Phys. Chem., Univ. of Uppsala, Schweden) und P. Alexander (Inst. for Cancer Res., Royal Cancer Hosp., London, England). **Einfluß von γ-Strahlen auf Lösungen von menschlichem Serumalbumin. I. Sedimentations-Untersuchungen.** (Arch. Biochem. Biophys. **70**, 266–276, 1957.)

Unter Anwendung der Ölturbinen-Ultrazentrifuge wurde der Einfluß von γ-Strahlen auf Serumalbuminpräparate menschlichen Ursprungs in salzfreier Lösung quantitativ bestimmt. Es konnte gezeigt werden, daß der Effekt auf indirekte Strahlenwirkung zurückzuführen ist.

Der Anteil an Protein mit normaler Sedimentationskonstante nimmt exponentiell mit der angewandten Strahlendosis ab. Der Rest liegt dann im aggregierten Zustande vor.

Durch Thioharnstoff und Natriumbenzoat konnte der Strahleneinfluß verhindert werden; beide Präparate wirken aber auf verschiedene Weise. Es wird vermutet, daß Thioharnstoff durch die bei der Strahlung entstehenden Radikale in eine inerte Substanz überführt wird; Produkte aus Natriumbenzoat und freien Radikalen reagieren dagegen weiter mit anderen Radikalen. Der Schutzmechanismus durch β-Mercaptoäthylamin nimmt eine Zwischenstellung ein.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rosen, D. und H. G. Boman (Gustaf Werner Inst. for Nuclear Chem. and Inst. of Biochem., Univ. of Uppsala, Uppsala, Schweden). **Einfluß von γ-Strahlen auf Lösungen von menschlichem Serum-Albumin. II. Chromatographische Untersuchungen.** (Arch. Biochem. Biophys. **70**, 277–282, 1957.)

Da der Strahleneinfluß in Lösungen durch gebildete freie Radikale bewirkt wird, war die An-

nahme einer Veränderung der Oberflächeneigenschaften der Proteinmoleküle und somit einer Änderung ihres chromatographischen Verhaltens berechtigt. Bei der Chromatographie von Serum-Albumin-Lösungen (menschliches Präparat) an DOWEX 2 fand man die gleiche Beziehung zwischen Strahlendosis und unverletzter Substanz wie bei der Untersuchung in der Ultrazentrifuge. Ein Teil des strahlendenaturierten Proteins wird dabei allerdings irreversibel vom Harz adsorbiert.

Auf dem Wege über die Chromatographie an DOWEX 2 lassen sich erfolgreich native von aggregierten Proteinmolekülen trennen. Hier liegt ein schnelles, bequemes und billiges Verfahren zur Untersuchung des Strahleneinflusses auf Proteine vor. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Loeven (Lab. of Med. Chem., Univ. Leiden, Niederlande). **Die Titrationskurve als Kriterium für die Reinheit von Mucopolysaccharidpräparaten. Teil I und II.** (Proc. Kon. Ned. Akad. Wetenschap. **60**, 11–32, 1957.)

Extraktions- und Reinigungsmethoden, wie auch Ausbeute an Chondroitinsulfat bei der Gewinnung aus knorpelartigen Geweben, werden verglichen. Weiter werden die Kriterien für den Reinheitsgrad dieses Mucopolysaccharides und die Fehlerquellen der chemischen Analysenmethoden hierfür diskutiert. Man zieht daraus die Folgerung, daß die Titrationskurve dieser Chondroitinsulfatpräparate eine ausgezeichnete Methode zur Berechnung der enthaltenen Menge Glucuronsäure darstellt, wie auch die Feststellung freier Aminogruppen darin erlaubt. Es konnte weiter gezeigt werden, daß bei alkalischer Behandlung reiner Fraktionen von Chondroitinsulfat, Hyaluronat und Heparin die Aminogruppen tatsächlich freigesetzt werden. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rachinsky, M. R. und J. F. Foster (Dept. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind., USA). **Das Verhalten von Rinderserumalbumin hinsichtlich des Aussalzens; ein weiterer Beweis für konfigurationelle Isomerisation.** (Arch. Biochem. Biophys. **70**, 283–285, 1957.)

Lösungen von kristallisiertem Rinderserumalbumin wurden durch Zusatz verschiedener Salze gefällt und das Koagulat abzentrifugiert. Aus den experimentellen Ergebnissen wird geschlossen, daß die Fällung des Proteins durch seine „F."-Form bedingt ist, was einen weiteren Hinweis auf das Vorliegen eines Isomerisationsgleichgewichtes bedeutet. Die Fällung bei niedrigen p_H-Werten läßt sich nicht durch eine Verschiebung des isoelektrischen Punktes nach niedrigen p_H-Werten durch das Vorliegen hoher Ionenstärken deuten, da keine Abnahme der Fällung bei sehr niedrigen p_H-Werten festzustellen war. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Léonis, J. (Hormone Res. Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Vorläufige Untersuchung des Verhaltens von Lysocym in Harnstofflösungen.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 182–193, 1956.)

Eigenviskosität, optische Drehung und proteolytische Aktivität von Lysocym in Harnstofflösungen (Konzentrationsbereich 0–10 molar) wurden untersucht. Die Viskositätsdaten zeigen, daß das Proteinmolekül eine kompakte und ziemlich symmetrische Einheit im nativen Zustande darstellt, aber bei Harnstoffkonzentrationen über 5–6 molar Quellung erfährt. Die optische Drehung deutet auf eine sehr stabile Faltungsstruktur in der Polypeptidkette des Lysocyms hin. Entfaltung tritt erst oberhalb einer Harnstoffmolarität von 7 ein, und der Umfang dieser Entfaltung ist in 10-molarem Harnstoff geringer als die zugehörige Zunahme in der Quellung des Moleküls. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Sela, M. und Ch. B. Anfinsen (National Heart Inst., Bethesda, Md., USA). **Einige spektrophotometrische und polarometrische Experimente mit Ribonuclease.** (Biochim. et Biophys. Acta **24**, 229–235 1957.)

Begrenzte Pepsin-Hydrolyse von nativer Rinder-Ribonuclease führt zur Bildung eines Derivates, das sich – in bezug auf seine kovalenten Bindungen – vom nativen Enzym nur dadurch unterscheidet, daß ihm das endständige Tetrapeptid fehlt. Spektrophotometrische und polarometrische Untersuchungen dieses Derivates sowie der R-Nase unter verschiedenen Bedingungen lassen vermuten, daß von vielen möglichen Veränderungen der Tertiärstruktur nur ein Teil zu einer Inaktivierung des Moleküls führt. Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Benhamon, N. und G. Weill (Centre de Recherches sur les Macromolécules, Strasbourg, Frankreich). **Versuche über die Einwirkung von Natriumchlorid auf Oxyhämoglobin.** (Biochim. et Biophys. Acta **24**, 548–554 1957.)

Mit Hilfe der Lichtstreuungsmethode wurde das Molekulargewicht von gelöstem menschlichem Oxyhämoglobin in Gegenwart und Abwesenheit von Natriumchlorid in der Nähe des isoelektrischen Punktes gemessen. Das Natriumchlorid bewirkt die Spaltung des Oxyhämoglobinmoleküls, wahrscheinlich in 2 Hälften. Die Reaktion wird weder durch Steigerung der Einwirkungszeit noch der Salzkonzentration vollständig. Nach der Entfernung des Natriumchlorids werden die Moleküle zurückgebildet. Harnstoff scheint nicht die gleiche Wirkung zu haben wie Natriumchlorid. Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Aoki, K. und J. F. Foster (Deptm. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Indiana). **Elektrophorese und H-Ionen-Bindung beim Plasmaalbumin des Rindes in Gegenwart von 0,02 M Thiocyanat.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3393–96, 1957.)

Elektrophoretische Untersuchungen wurden im p_H-Bereich 2,0–4,5 in 0,02 M Thiocyanat durchgeführt. Zwischen 3,2 und 4,3 wurden 2 Zonen erhalten, deren Zusammensetzung sich kontinuierlich mit dem p_H-Wert ändert entsprechend einem Isomerisationsgleichgewicht („N-F"-Gleichgewicht). H-Ionen-Titrationen wurden in Gegenwart von Thiocyanat durchgeführt. Molekülradien wurden aus der elektrophoretischen Beweglichkeit abgeschätzt. Das abweichende Verhalten dieses Proteins bei der Titration hängt ausschließlich von dem „N-F"-Übergang ab. Die Carboxyle der N-Form haben einen p_H-Wert von 3,7 entsprechend der stabilen nativen Struktur (F-Form: p_H 4,4). Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Shitola, H., E. Kaila und L. Laamanen (The Finnish Pulp and Paper Research Institute, Helsinki, Finnland). **Kupferäthylendiamin und Cuoxam als Lösungsmittel für die Fraktionierung der Zellulosemoleküle.** (J. Polymer Sci. **23**, 809 bis 824, 1957.)

Cuën- und insbesondere Cuoxamlösungen eignen sich infolge ihrer Sauerstoffempfindlichkeit nicht zum Fraktionieren von Zellulose nach der Kettenlänge. Eine solche ist bei Cuënlösungen im Prinzip bei Fällung durch Propanol (nicht durch Säure) möglich, wobei man sich zur Fraktionierung auch der Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit bedienen kann. Während bei Cuënlösungen zwischen Kupfergehalt der Lösung und spezifischer Viskosität der ungelösten Anteile eine Beziehung besteht, ist bei Cuoxamlösungen die spezifische Viskosität der Ausfällung nicht vom Kupfergehalt der Lösung abhängig. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

b) Synthetische Makromoleküle

Mullier, M. und G. Smets (Laboratoire die Chimie Macromoléculaire, Université de Louvain, Belgien). **Wechselwirkung zwischen den Gruppen bei Polymeren. IV. Hofmannscher Abbau bei Polyacrylamiden.** (J. Polymer Sci. **23**, 915–930, 1957.)

An Stelle der Bildung der gewünschten Polyampholyte tritt vorwiegend Bildung von Laktamringen ein, wenn Polymethacrylamid als Ausgangsmaterial verwendet wird. Die Bildung von Laktamringen unterbleibt (zugunsten einer Carbamatbildung), wenn an Stelle von Wasser 50%iges Methanol als Reaktionsmedium benutzt wird.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Russell, J. und R. G. van Kerpel (Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, N.Y., USA). **Umwandlungserscheinungen in weichgemachten und nicht weichgemachten Zelluloseazetaten.** (J. Polymer Sci. **25**, 77–96, 1957.)

Die Umwandlungspunkte werden mittels des Temperaturverlaufs des spezifischen Volums, des Elastizitätsmoduls und der inneren Dämpfung bei Zellulosetriazetat und Zellulosezweieinhalbazetat zwischen — 100 und + 200° C ermittelt, wobei besonders die zuerst genannte Methode aufschlußreich ist.

Bei Zellulosetriazetat findet sich neben mehreren Umwandlungen zweiter Art eine solche erster Art (Schmelzvorgang), während beim Zweieinhalbazetat nur Umwandlungen zweiter Art aufgefunden wurden; dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß wegen Zersetzungserscheinungen nur Azetate mit wenigstens 30% Weichmacher untersucht werden konnten. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Goodman, P. (Research and Development Division, Corning Glass Works, Corning, N.Y., USA). **Das Schmelzen von Zellulosetricaprylat.** (J. Polymer Sci. **24**, 307–310, 1957.)

Der Schmelzpunkt von Zellulosetricaprylat bei verschiedenem Mengenverhältnis Zellulosecaprylat-Äthylaurat und die Schmelzwärme und Schmelzentropie pro Kettenglied wurden bestimmt und mit den entsprechenden Werten für Zellulosetributyrat nach Mandelkern und Flory (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 3206, 1951) verglichen.
A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Ogston, A. G. und M. P. Tombs (Dept. of Biochem., Univ. of Oxford, England). **Die Heterogenität des β-Lactoglobulins vom Rind.** (Biochem. J. **66**, 399–403, 1957.)

Aus der Milch bestimmter Kuhrassen wurden β_1- und β_2-Lactoglobulin und Gemische dieser Komponenten isoliert. β_1- und β_2-Lactoglobulin zeigen identisches Sedimentationsverhalten und gleiche Molekulargewichte, aber unterscheiden sich in Löslichkeit und UV-Absorptionsvermögen, ferner sind ihre Titrationskurven und ihre elektrophoretischen Eigenschaften verschieden. Durch Kristallisation lassen sich diese beiden Komponenten nur schwer trennen, erst eine 9mal umkristallisierte Probe enthielt einen wesentlichen Anteil an β_2-Lactoglobulin. Die Beeinflussung der früher bereits mehrfach festgestellten Heterogenität des β-Lactoglobulins durch die beiden Komponenten wird diskutiert. Dabei bleibt immer noch die Frage offen, ob diese nicht selbst heterogen sind.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rempp, P. (Centre de Recherches sur les Makromolékules, Strasbourg). **Beitrag zum Studium der Lösungen von Kettenmolekülen mit zwischenständig eingebautem Sauerstoff.** (J. Chim. Phys. **54**, 421–67, 1957.)

1. Darstellung der Modellsubstanzen; Bestimmung der Molekulargewichte und Untersuchung der Polydispersität der Polyoxyäthylenglykole.

Es wurden verschiedene Substanzen aus der Reihe der Polyoxyäthylenglykole hergestellt. Diese Modellsubstanzen dienen zur Charakterisierung der an den POEG interessierenden Eigenschaften (Linearität der Kette, geringe Polydispersität der Molekulargewichte, ausreichende Löslichkeit, Abwesenheit elektrischer Ladungen und chemische Reaktionsträgheit). Durch Vergleich der Eigenschaften der synthetisierten mit denen der kommerziellen POEG kann die Molekulargewichtspolydispersität der letzteren abgeschätzt werden, die durch das Verhältnis $\bar{M}_w$ zu $\bar{M}_n$ (Gewichtsmittel- zu Zahlenmittelmolekulargewicht) angegeben wird. Die Bestimmung der Molekulargewichte erfolgte nach der Lichtstreuungsmethode, wobei sich die Gleichung von Carr und Zimm als gültig erwies. Die Untersuchungsergebnisse lassen erkennen, daß die POEG nicht wesentlich verzweigt sind und die Polydispersität der Molekulargewichte ziemlich gering ist.

2. Grenzviskositäten und Diffusionskoeffizienten der POEG.

Die Prinzipien der „Theorie der äquivalenten Partikel" werden kurz erläutert. Eine ausführliche Beschreibung der vorgenommenen Untersuchungen wird den Meßergebnissen vorausgeschickt. Die gemessenen Viskositäten und Diffusionskoeffizienten können nicht im Lichte der gleichen Theorie der äquivalenten Partikel interpretiert werden. Für die Ergebnisse der Viskositätsmessungen ist die Theorie von Flory eine brauchbare Diskussionsgrundlage, zumal sie eine Unterscheidung zwischen Wechselwirkungen bei kurzem Abstand und Volumeneffekten gestattet. Auch die Molekulartheorie der Viskosität von Palit steht mit den experimentellen Beobachtungen nicht in Widerspruch.

3. Vergleich der Grenzviskositäten der POEG mit denen von Paraffinen und denen einiger Verbindungen mit zwischenständigem Sauerstoff.

Die Viskositätsmessungen an Lösungen von Paraffinen und mehreren Dialkoxyalkanen und Dialkoxypolyoxyäthylenglykolen haben gezeigt, daß die Abhängigkeit der Viskosität von der Anzahl der Kettenglieder durch ein halblogarithmisches Gesetz ausgedrückt werden kann. Bei konstanter Anzahl der Kettenglieder hängt die Grenzviskosität von der chemischen Zusammensetzung der Kettenglieder ab. Vergleicht man die physikalisch-chemischen Eigenschaften der obengenannten Stoffe mit denen der POEG (unter Vernachlässigung der end-

ständigen Alkoholfunktionen), dann läßt sich ein den OH-Gruppen zuzuordnendes Inkrement der Viskosität angeben. Auch hier scheint die chemische Natur der Verbindung die Grenzviskosität zu beeinflussen. J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Butler, J. A. V., A. B. Robins und K. V. Shooter (Chester Beatty Res. Inst., Fulham Road, London SW 3, England). **Das viskose Verhalten verdünnter Lösungen eines starken Polyelektrolyten.** (Proc. Roy. Soc. **241**, 299–310, 1957.)

Bis jetzt wurden nur wenige Untersuchungen des Verhaltens von Polyelektrolytlösungen auf hinreichend niedrige Konzentrationen ausgedehnt, um den Grenzwert der reduzierten Viskosität bei unendlicher Verdünnung ermitteln zu können. Es wurde nur festgestellt, daß bei Lösungen von Polystyrolsulfonsäure und ihren Natriumsalzen bei einer Konzentration von etwa 0,002% ein Maximum der reduzierten spezifischen Viskosität auftritt, dessen Existenz real ist, auch wenn seine Größe durch den Reinheitsgrad des Wassers und kleine Ionenkonzentrationen deutlich beeinflußt wird. Es läßt sich so nicht mit Sicherheit folgern, daß der beobachtete Viskositätsanstieg bei geringen Konzentrationen durch Wechselwirkungseffekte bedingt ist. Aus den experimentell ermittelten Partikelgewichtswerten wurden nun die Abstände zwischen den Kettenenden unter verschiedenen Bedingungen aus der Gleichung von Flory und Fox (J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1909, 1951) abgeleitet. Dabei ergab sich, daß beim Maximum der Viskositätskurve eine Teilchenausdehnung im Wasser vorliegt, die etwa der halben Kettenlänge entspricht. Diese genügt jedoch für das Eintreten von Wechselwirkungen zwischen den Teilchen bei diesen Konzentrationen. Bei einem Anstieg der Ionenstärke wird die Teilchenlänge stark vermindert und selbst, wenn die Wechselwirkung bei niedrigen Konzentrationen eintritt, hört sie in den meisten Fällen auf, dann noch eine wesentliche Rolle zu spielen, wenn die Konzentration größer als 0,003% wird.

Aus Leitfähigkeitsmessungen wurde bei der sauren Form des Polyelektrolyten Konzentrationsunabhängigkeit der Äquivalenzfähigkeit festgestellt. Diese bedeutet anscheinend, daß die Dissoziation des Wasserstoffions durch die Mikroumgebung der aciden Gruppe innerhalb der Teilchen bestimmt ist und durch die Konzentration der polymeren Teilchen in der Lösung kaum beeinflußt wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Berger, A. und K. L. Linderstrøm-Lang (Carlsberg Lab., København, Dänemark). **Deuteriumaustausch von Poly-d, l-alanin in wäßriger Lösung.** (Arch. Biochem. Biophys. **69**, 108–118, 1957.)

Der langsame Deuteriumaustausch von Poly-d, l-alanin wurde in wäßriger Lösung bei verschiedenen Temperaturen und p_H-Werten untersucht. Es ergab sich, daß die Austauschreaktion durch Wasserstoff-, wie auch durch Hydroxylionen katalysiert wird. Der langsame Austausch läßt sich durch eine Stabilisierung der Helix erklären, die durch die inneren unpolaren Bindungen zwischen den Methylgruppen der Seitenketten bedingt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Noguchi, N., T. Hayakawa und M. Ebata (Dept. of Chem., Kanazawa Univ., Kanazawa, Japan). **Reversible Hitzekoagulation einiger wasserlöslichen Aminosäuren-Copolymere.** (J. Polymer Sci. **23**, 843–849, 1957.)

Poly-ε-aminocapronyl-d, l-alanin wurde durch Polymerisation von n-Carbothiophenyl-ε-aminocapronyl-d, l-alanin hergestellt. Es läßt sich aus wäßriger Lösung durch Erhitzen auf 40–60° ausfällen, wobei sich beim Abkühlen der gebildete Niederschlag wieder auflöst; dieser Vorgang ist beliebig oft wiederholbar. Der Koagulationsvorgang ist zwar p_H-abhängig und wird durch die Ionenstärke kaum beeinflußt, aber ebenso wenig von Denaturierungsmitteln, wie Harnstoff. Eine Reihe weiterer Polymerer, die sich von dieser Substanz ableiten, wurden untersucht. Aber bei keinem der Präparate war in Lösung reversible Hitzekoagulation festzustellen. Es wurde jedoch beobachtet, daß bei Copolymeren von α-Aminosäuren und ε-Aminocapronsäure dann reversible Hitzekoagulation in Wasser auftritt, wenn diese l-Prolin oder α-Aminoisobuttersäure enthalten, jedoch nicht bei solchen, in denen Glykokoll, l-Leucin oder l-Phenylalanin vorkommt. Auch bei Poly-l-prolin konnte man reversible Hitzekoagulation feststellen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Uchida, M. und H. Nagao (Res. Inst. of Teikoku, Rayon Co., Ltd., Iwākuni, Japan). **Emulgatoreinfluß auf die Zusammensetzungen von Emulsionscopolymeren von Acrylnitril und wasserlöslichen Monomeren.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 311 bis 314, 1957.)

Bei Emulsionscopolymerisationen von Acrylnitril und wasserlöslichen Monomeren, wie z. B. Methylmethacrylat, Vinylacetat und Methylacrylat ergaben sich folgende Erkenntnisse:

1. Die Zusammensetzungen der Copolymeren sind unabhängig von der Konzentration des angewandten Emulgators.

2. Die Kurve für den Gehalt an Acrylnitril in Poly- und Monomeren bei der Emulsionscopolymerisation von Acrylnitril mit Methylmethacrylat weicht nicht wesentlich von der für die Verhältnisse bei Blockpolymerisation ab, wenn man die Zusammensetzung der Ölphase an Stelle der des Monomeren einsetzt.

3. Bei der Copolymerisation von Acrylnitril und Vinylacetat oder Methacrylat fallen die Kurven für Emulsions- und Blockpolymerisation zusammen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Uchida, M. und H. Nagao (Res. Inst. of Teikoku Rayon Co., Ltd., Iwākuni, Japan). **Emulgatoreinfluß auf die Zusammensetzungen von Emulsionscopolymeren von Acrylnitril und wasserunlöslichen Monomeren.** (Bull. Chem. Soc. Japan **30**, 314–319, 1957.)

Aus den Kurven für die Zusammensetzung von Poly- und Monomeren bei der Copolymerisation wasserlöslicher Monomerer, wie Acrylnitril und wasserunlöslicher Monomerer, wie Vinyliden-Chlorid und Styrol in wäßrigem Medium unter Verwendung eines wasserlöslichen Katalysators konnten folgende Schlußfolgerungen gezogen werden:

1. Die emulgatorfreien wäßrigen Copolymeren enthielten übereinstimmend wesentlich mehr gebundenes Acrylnitril als die entsprechenden Block- und Emulsions-Copolymeren.

2. In den Emulsionscopolymeren wurde mit steigendem Emulgatorgehalt der Acrylnitril-Anteil größer.

3. Die Kurven für die Zusammensetzung waren nur dann bei Emulsions- und Blockpolymerisationen miteinander identisch, wenn beim Emulgator die kritische Mizellenkonzentration vorlag.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Inagaki, H. (Kyoto). **Über konzentrierte Lösungen von Polyelektrolyten. 1. Spinnfähigkeit und nicht-Newtonsches Viskositätsverhalten.** (J. Colloid. Sci. **11**, 226, 1956) 11 S.

Die Untersuchungen wurden an Carboxymethylzellulose ausgeführt, deren Vorbehandlung und Kenngrößen beschrieben werden. Die Messung der Spinnbarkeit der Polymerenlösungen erfolgte mit einem rotierenden Glasstab, der vertikal unter definierten Bedingungen aus der Oberfläche der Lösung gezogen wird. Die Höhe zwischen Stabende und Flüssigkeitsoberfläche im Augenblick des Abreißens des Flüssigkeitsfadens ist das Maß für die Spinnfähigkeit. Experimentelle Variable, deren Einfluß auf die Messung und die Standardbedingungen werden erläutert. Die Viskositätsmessungen erfolgten in einem Kapillarviskosimeter mit horizontaler Kapillare ähnlich dem von Bingham zwischen 20 und 50° C. Die Ergebnisse werden in doppelt-logarithmischer Auftragung von Schergeschwindigkeit und Viskosität ausgewertet, die bei den vorliegenden Lösungen weitgehend linear sind.

Die Spinnfähigkeit der wäßrigen Carboxymethylzelluloselösungen wächst linear mit dem Quadrat der im System vorhandenen Alkalimenge. Die Steigung der Schergeschwindigkeits-Viskositätskurven ist temperaturunabhängig, solange die Alkalikonzentration gleich bleibt.

Das Ansteigen der Spinnfähigkeit bei gleichzeitiger Abnahme der Viskosität mit steigendem Alkalizusatz wird mit zunehmender Verstärkung der Doppelschichten um die Polyelektrolytmoleküle gedeutet, die dann dadurch weniger intermolekular gekoppelt sind und so leichter beweglich werden. Diese Ansichten wurden auch durch Strömungsdoppelbrechungsmessungen an solchen Polyelektrolytlösungen gestützt.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Orr, R. J. und H. L. Williams (Research and Development Division, Polymer Corporation, Ltd. Sarnia, Ontario, Canada). **Die Synthese und Identifizierung von Blockpolymeren aus Butadien und Styrol.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3137–3141, 1957.)

Durch Emulsionspolymerisation von p-Diisopropylbenzol-Dihydroperoxyd unter Aufwendung großer Mengen an Eisen(II)-Pyrophosphat ist es gelungen, polymeres Dihydroperoxyd mit endständigen Hydroperoxydgruppen darzustellen, das als Polymerisationsinitiator für ein anderes Monomeres verwandt werden kann. So entstehen, wenn die Styrolpolymerisation durch Polybutadiendihydroperoxyd gestartet wird, Blockpolymere unter Vernetzung der Komponenten. Die Jodmonochloridanalyse erlaubt dabei die rasche und zuverlässige Bestimmung des gebundenen Butadiens.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Golub, M. A. (Brecksville, Ohio). **Viskosität von Alfin-Polyisopren bei sehr kleinen und ganz großen Schergeschwindigkeiten.** (J. Phys. Chem. **60**, 431–435, 1956.)

Bei Schergeschwindigkeiten zwischen 100 und 20000 sec^{-1} wurden benzolische Lösungen von Polyisoprenfraktionen (Alfinpolymerisate) mit Molekulargewichten von 700000 bis 5000000 auf die Schergeschwindigkeitsabhängigkeit der Viskosität geprüft. Es sollte festgestellt werden, ob die Viskositäts-Schergeschwindigkeits-Kurve horizontal oder mit endlichem Anstieg in den Nullpunkt mündet. Gemessen wurde in einem Ostwald-Viskosimeter mit Manostat und in einem Gerät nach Kriegbaum-Flory bei 25° C. Die Korrektur für die kinetische Energie wurde für jede Messung berechnet. Die Molekulargewichte wurden aus den Viskositätsmessungen ermittelt.

Bei sechs Fraktionen nimmt die Viskosität stark mit steigendem Schergefälle ab. Sie wird bei etwa 10000 bis 15000 sec^{-1} wieder newtonisch. Sowohl die reduzierte Viskosität als auch die intrinsic viscosity läßt sich durch die Gleichungen

$$D = 0\text{–}6000 \qquad \eta_D = \eta_0 (1 - aD)$$
$$D = 600\text{–}4000 \qquad \eta_D = \eta_0 (1 - aD + bD^2)$$
$$D \text{ größer } 4000 \qquad \eta_D = \eta_\infty (\eta_0 - \eta_\infty) e^{-K_0}$$

D = Schergeschwindigkeit
η_0 = Viskosität für $D = 0$
a, b, c = Konstanten

beschreiben. Das viskose Verhalten wird molekular gedeutet. Es zeigt sich, daß die Beziehung

$$[\eta]_0 - [\eta]_\infty = K[\eta]^2_0$$
$[\eta]$ = intrinsic viscosity

gilt und K eine Konstante für Polymeren-Lösungsmittelsysteme sein soll, die wie im vorliegenden Falle nicht vom Molekulargewicht abhängt. Im Gegensatz zu theoretischen Voraussagen ist die Steigung der $[\eta] - D$-Kurven für $D = 0$ endlich. Daher erscheinen Messungen bei noch kleineren Schergeschwindigkeiten erforderlich. Bis zu Schergeschwindigkeiten von 12000 sec^{-1} lassen sich die Kurven mit einer Gleichung von Bueche darstellen. Die Konsequenzen der experimentellen Ergebnisse für weitere theoretische Ableitungen werden abschließend besprochen.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Simha, R. und L. A. Wall (Deptm. of Chem. Eng., New York Univ., New York, N. Y. und Polymer Structure Sect., Nat. Bur. of Stand., Washington, D. C., USA). **Mechanismus der Effekte energiereicher Strahlung in Polymeren.** (J. Phys. Chem. **61**, 425–430, 1957.)

Es wird eine Reihe von Elementarprozessen für Vernetzungs- und Spaltungsreaktionen über Zwischenprodukte mit Radikalcharakter im homogenen System vorgeschlagen. Die kinetische Berechnung unter mehreren Näherungsannahmen führt zu Ausdrücken für die Menge der flüchtigen Anteile, der ungesättigten Bindungen, den Grad der Vernetzung und der Spaltungen in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer und -intensität. Eine lineare Abhängigkeit von der Intensität tritt nur in bestimmten Fällen auf. Substitution mit Deuterium sollte die Entstehung ungesättigter Gruppen hemmen. Aber unter bestimmten Bedingungen kann die Wasserstoffausbeute konstant bleiben. Die Isotopeneffekte in Polystyrol scheinen auf ein zusätzliches Abfangen von Atomen vermutlich durch Phenylgruppen hinzuweisen. Die Autoren erwähnen qualitative Überlegungen, die Zwischenprodukte mit Radikalcharakter wahrscheinlicher erscheinen lassen als solche mit Ionencharakter.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Scholtan, W. (Phys.-chem. Lab. der Farbenfabr. Bayer, Elberfeld). **Konzentrationsabhängigkeit der Sedimentationskonstanten von Polyvinylpyrrolidon.** (Makromol. Chemie **23**, 128–133, 1957.)

In Abweichung vom normalen Sedimentationsverhalten gilt für die Konzentrationsabhängigkeit

der Sedimentationskonstanten einer in Wasser gelösten hochmolekularen Polyvinylpyrrolidonfraktion mit der Viskositätszahl $[\eta]_{25} = 0{,}275$ (lit/g) die empirische Formel: $s_c = s_0/1 + K \cdot c^{0{,}75}$. In 0,1 m Phosphatpufferlösung besteht Proportionalität zwischen der reziproken Sedimentationskonstanten und der Konzentration. Das Verschwinden der Sedimentationsanomalien bei Elektrolytzusatz führt zu der Annahme, daß die in Wasser beobachteten Abweichungen vom normalen Verhalten durch die polaren Gruppen des PVP-Moleküls verursacht werden. Der Geltungsbereich der vom Verfasser aufgestellten Formel für den Zusammenhang zwischen Viskositätszahl und Molgewicht $[\eta] = 1{,}4 \times 10^{-5} \times M^{0{,}70}$ wird durch vorliegende Meßergebnisse bis zu einem Molekulargewichtsbereich von 3000000 erweitert.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Jullander, I. (Res. Lab., Mo och Domsjö AB Örnsköldsvik, Schweden). **Wasserlösliche Äthylhydroxyäthylzellulose.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 364 bis 368, 1957.)

Die Wasserlöslichkeit der Äthylzellulose wird durch zusätzliche Verätherung mit Äthylenoxyd wesentlich verbessert. Die resultierende Äthylhydroxyäthylzellulose wird in Schweden seit 1945 produziert. Die Herstellungsmethode und analytische Probleme werden kurz skizziert, während die physikalisch-chemischen Eigenschaften eingehender behandelt werden. Sie ähneln im allgemeinen denen der wasserlöslichen Methylzellulose. Doch werden in dieser Veröffentlichung hauptsächlich die unterschiedlichen Eigenschaften behandelt und bisher unveröffentlichte Ergebnisse gebracht.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Mehltretter, C. L., J. C. Rankin und P. R. Watson (Northern Utilization Research Branch, U. S. Department of Agriculture, Peoria, Illionis, USA). **Elektrolytische Darstellung von Perjodat-Oxystärke.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 350–354, 1957.)

Es wurde eine vorteilhafte, wenig Kosten verursachende, elektrolytische Methode zur Gewinnung von Perjodat-Oxystärke entwickelt. Im Anodenraum einer durch Diaphragma geteilten Zelle wird suspendierte Stärke durch Perjodsäure vollständig zu Oxystärke oxydiert. Die Perjodsäure wird ständig durch anodische Oxydation zurückgebildet. Dadurch konnte die zur vollständigen Oxydation der Stärke nötige Menge Perjodsäure auf 7,5% der stöchiometrischen Menge reduziert werden. Die optimalen Bedingungen für die Elektrolyse wurden ermittelt. Die Autoren erzielten quantitative Ausbeute bei geringen Verlusten an Oxydationsmittel und relativ hoher Stromausbeute. Die filtrierte Anodenlösung konnte mehrere Male in den Prozeß zurückgeführt werden. Das Verfahren kann auch zur Perjodatoxydation anderer Polysaccharide oder organischer Substanzen verwendet werden. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Waack, R., A. Rembaum, J. D. Coombes und M. Swarc (Deptm. of Chem., New York State Coll. of Forestry at Syracuse Univ., Syracuse 10, New York, USA). **Molekulargewichte von „lebenden" Polymeren.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2026 bis 2027, 1957.)

„Lebende" Polymere entstehen bei Polymerisationsauslösung durch aromatische Anionen in nicht Protonen abgebenden Lösungsmitteln. Sie wachsen, solange Monomeres zur Verfügung steht, und der Zahlenmittelwert ihres Molekulargewichts ist bestimmt durch das Konzentrationsverhältnis Monomeres/½ · Katalysator. Bei sorgfältigem Arbeiten ergeben sich monodisperse Polymere (Kriterium: Zahlenmittelwert des Molgewichts = Gewichtsmittelwert des Molgewichts), wie durch Messungen von G. V. Schulz (Mainz) an mehreren Ansätzen der Autoren bestätigt wurde. Die vorliegenden Ergebnisse beweisen, daß das Molekulargewicht „lebender" Polymerer von der Konzentration und von der Temperatur in weiten Grenzen unabhängig ist. Es wurde eine lineare Beziehung zwischen log $[\eta]$ und log (Monomeres/½ Kat.) gefunden, die mit einer von G. V. Schulz gefundenen Gleichung im wesentlichen übereinstimmt.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Bestul, A. B. und C. B. Bryant (Washington, D. C.). **Anomale Beziehung von scheinbarer Viskosität zur Temperatur in hochmolekularem Polyisobutylen bei Scherung im Kapillarviskosimeter.** (J. Polymer Sci. **19**, 275–284, 1956.)

Zur Prüfung des anomal großen Temperaturkoeffizienten der scheinbaren Viskosität von Polyisobutylen (Vistanex-Marken, Y 104 G R-I, AGR-I) wurden in einem Mc-Kee-Konsistometer (Kapillarviskosimeter) die Viskositäten des Materials bei 40 und 140° C mit verschiedenen Schergeschwindigkeiten gemessen. Die Temperatur, bei der die Viskositätsänderung am größten ist, steigt mit steigendem Molekulargewicht, hängt vom speziellen Stoff ab, vom Kapillarenradius (0,02–0,04 cm), der Kapillarenlänge (0,6–1,27 cm), der Schergeschwindigkeit und der Aufenthaltszeit des Polymeren in der Kapillare, sowie vom Druck.

Die experimentellen Befunde wurden nach Betrachtungen molekularer Modelle im Sinne von Reiners diskutiert und mit dessen Theorie geprüft. Es zeigt sich ein ähnliches Phänomen wie in kolloiden Lösungen (z. B. Gelatine-Ammoniumoleat), das als Strukturturbulenz gedeutet werden kann, obwohl die zugehörigen Reynoldsschen Zahlen sehr klein sind. Das Phänomen läßt sich auch als Relaxationsvorgang auffassen. Die Autoren lassen ausdrücklich alle Erklärungen offen.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Jordan, D. O., A. R. Mathieson und M. R. Porter (Nottingham, England). **Hydrodynamische Eigenschaften der Polyelektrolyte. Teil I.** Poly-4-vinyl-N-n-butylpyridinbromid. (J. Polymer Sci. **21**, 463–472, 1956.)

Zur Messung der viskosen Eigenschaften wäßriger Lösungen obiger Substanz wurde ein Couette-Viskosimeter (bis zu Schergeschwindigkeiten von 37 sec^{-1}) und ein Bingham-Kapillarviskosimeter (Schergeschwindigkeit 500–5000 sec^{-1}) benutzt. Die Strömungsdoppelbrechung wurde in einer genau beschriebenen Apparatur gemessen, die Sedimentationseigenschaften mit einer Ultrazentrifuge Spinco-E. Die Konzentrationen der Lösungen lagen zwischen 0 und 3 g/100 ml. In Gegenwart von Natriumchlorid ändern sich die Kurven der Strömungsdoppelbrechung ähnlich wie die Viskositätskurven. Die Sedimentation beschleunigt sich in der Salzlösung.

Die Theorie von Peterlin, nach der man aus Viskositäts- und Strömungsdoppelbrechungsmessungen an konzentrierten Lösungen die Molekülparameter bestimmen kann, wurde im vorliegenden Falle geprüft und bestätigt. Nach den Verfahren verschiedener Autoren wurde die Gestalt des Mole-

külknäuls und seine Steifheit in unterschiedlichen wäßrigen Medien berechnet.

Teil II. Poly-4-vinylpyridin. (J. Polymer Sci. **21**, 473–482 (1956.)

Da Polyvinyl-4-pyridin eine bedeutende Rolle bei der Herstellung von Polyelektrolyten spielt, wurden am unfraktionierten Produkt und an Einzelfraktionen Viskositäten der alkoholischen Lösungen, deren Strömungsdoppelbrechung und Sedimentationseigenschaften beobachtet.

Bei hohen Schergeschwindigkeiten kann man aus den $\eta_{spez.}/c$ — c-Kurven nach Peterlin auf weiche Molekülknäule schließen. Die Winkelabhängigkeit der Strömungsdoppelbrechung erfüllt gut die Theorie Peterlins, was für die Doppelbrechung nicht gilt. Insofern gleicht das Poly-4-vinylpyridin dem Polyisobutylen. Nach verschiedenen theoretischen Ansätzen wurden für die einzelnen Proben die Molekulargewichte errechnet, die sich um den Faktor 1 bis 5 verschieden ergeben. Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Polydispersität verschiedener Proben und der jeweiligen unterschiedlichen Berechnungsgrundlagen stimmen die Werte hinreichend überein. Abschließende Betrachtungen über die Gestalt des Makromoleküls in alkoholischer Lösung führen zur Annahme einer steifen Schraube.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Mathieson, A. R. und M. R. Porter (Nottingham, England). **Hydrodynamische Eigenschaften der Polyelektrolyte. Teil III. Natriumalginat.** (J. Polymer Sci. **21**, 483–493, 1956.)

Diese Untersuchung sollte als Modellfall an einem begrenzt flexiblen Polyelektrolytmolekül durchgeführt werden. Wie in den vorstehenden Arbeiten wurden die Viskositäten und die Strömungsdoppelbrechung der wäßrigen Alginatlösungen mit und ohne Natriumchloridzusatz gemessen. Bis zu Konzentrationen von 0,4 g/100 ml verhalten sich die Alginatlösungen wie Polyelektrolyte, bei höheren Konzentrationen dagegen tritt in der $\eta_{spez.}c$ — c-Kurve ein Minimum auf. Dieses Minimum wird aus dem Zusammenspiel der inter- und intramolekularen Wechselwirkung der Polyionen gedeutet. Die Ergebnisse der Strömungsdoppelbrechungsmessung führen oberhalb von 0,1%igen Lösungen zu denselben Schlüssen wie beim Natriumsalz der Desoxyribonukleinsäure. Der Quotient $\Delta n/c$ ist unabhängig von der Konzentration der Lösungen. Die Peterlinsche Theorie wird wiederum an Hand der Messungen diskutiert. Molekülgröße und Einfluß der Molekulargewichtsverteilung werden in diesem Zusammenhange besprochen.

Teil IV. Viskosität der Polyelektrolyte. (J. Polymer Sci. **21**, 495–503, 1956.)

Im Rahmen der bei Polyelektrolytlösungen beobachteten Fließerscheinungen wurden hier die verschiedenen Bedingungen für bestimmtes Fließverhalten geprüft. Im Couette- und im Kapillarviskosimeter wurden die Viskositäten von Lösungen des Desoxyribonukleinsauren-Natriums (MG $9{,}7 \cdot 10^6$) und der Polyacrylsäure (MG $2{,}6 \cdot 10^6$) gemessen. An Hand der Meßergebnisse wird der Einfluß der Molekülläge (nach thermischem Abbau) und der Schergeschwindigkeit besprochen. Dabei ergeben sich als qualitative Deutung für die mit den Lösungsbedingungen wechselnden Knäulgrößen der Makromoleküle drei Gesichtspunkte: 1. der klassisch-elektroviskose Effekt, 2. die Größe des Poly-Ions und 3. die Wechselwirkung zwischen Polyionen und ihren Ionenwolken. Die verschiedenen Kurventypen der $\eta_{spez.}/c$ gegen c-Auftragung werden diskutiert.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Giri, K. V. (Depart. of Biochemistry, Indian Institute of Science, Bangalore 3, Indien). **Zweidimensionale Agar-Elektrophorese von Serum-Mucoproteinen.** (Nature **179**, 632, 1957.)

Die Technik der Agar-Elektrophorese ist entwickelt worden, um die Mikro-Heterogenität der Hauptkomponenten des menschlichen Serums beweisen zu können. Die Methode der zweidimensionalen Papierelektrophorese, mit der Markham Mucoproteine trennte, wird als unzureichend bezeichnet. Mit der hier beschriebenen einfachen Agar-Methode werden Trennungen mit scharfen Zonen erreicht. Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Craig, L. C., T. P. King und A. Stracher (Labor. of the Rockefeller Inst. f. Med. Res., New York). **Untersuchungen über die Dialyse II. Einige Experimente im Zusammenhang mit dem Problem der Selektivität.** (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3729 bis 3736, 1957.)

Es wird eine einfache Dialysierzelle aus Cellophan zur quantitativen Bestimmung der Dialysegeschwindigkeit beschrieben. Eine Reihe von Proteinen mit wachsendem Molekulargewicht bis 45000 wurde untersucht. Die Selektrivität der Membran steigt, wenn die Größe der gelösten Teilchen sich der Größe der Membranporen nähert. Die Methode kann benutzt werden, um eine Änderung der Gestalt oder der Größe der Moleküle zu erkennen, ferner zur Untersuchung der Homogenität bei bestimmter Molekülgröße.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Pan, H.-P. (Dept. of Food Technol., Mass. Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Eine einfache Apparatur zur schnellen Untersuchung der Verteilungschromatographie auf Papier.** (Arch. Biochem. Biophys. **64**, 311–314, 1956.)

Eine einfache und billige Apparatur zur Ermittlung der Analysenbedingungen für die Verteilungschromatographie unbekannter Verbindungen auf Papier wird beschrieben. Wegen ihrer Einfachheit lassen sich Serienteste durch Aufstellen eines entsprechend großen Satzes solcher Vorrichtungen sehr schnell durchführen. Analysen an Sacchariden werden als Beispiele aufgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Tiselius, A. S. Hjertén und Ö. Levin (Inst. of Biochem., Uppsala, Schweden). **Proteinchromatographie an Kalziumphosphatsäulen.** (Arch. Biochem. Biophys. **65**, 132–155, 1956.)

Entsprechende Methoden zur Herstellung stabiler Kalziumphosphatkolonnen für die Proteinchromatographie wurden entwickelt und die Bedingungen für die spezifische Extraktion der einzelnen Proteine ausgearbeitet. Eine Reihe von Proteinen im Molekulargewichtsbereich zwischen 10000 und mehreren Millionen wurden analysiert, wobei in mehreren Fällen Inhomogenität nachgewiesen werden konnte. Einige charakteristische Grundzüge des Verfahrens werden diskutiert, so die engen Be-

reiche für die Eluierung. Niedermolekulare Substanz wird an den verwendeten Säulen kaum adsorbiert. Beschrieben werden die photographischen und Television-Methoden zur direkten Beobachtung farbloser Proteinzonen in den Kolonnen, wobei man ihre Absorption in kurzwelligem UV ausnützt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Andrews, H. J., R. E. Murphy und E. J. Lebrun (Radiation Branch Natl. Cancer Inst., Natl. Insts. of Health, Publ. Health Serv., US Dept. of Health, Educ., and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Gel-Dosimeter zur Messung von Tiefenwirkungen.** (Rev. Sci. Instr. **28**, 329–332, 1957.)

Ein Gel aus Chloralhydrat und Agar wurde zur Bestimmung der Tiefenwirkungen von Röntgenstrahlen und Elektronen benützt. Durch die Strahleneinwirkung wird HCl aus Chloralhydrat frei, wobei sich p_H-Wert und elektrische Leitfähigkeit des Geles ändern. Die Strahlenbündel lassen sich durch Zusatz von Säure-Base-Indikatoren sichtbar machen. Durch Spektralphotometrie, p_H- oder Leitfähigkeitsmessungen können quantitative Bestimmungen durchgeführt werden. Mit Leitfähigkeitselektroden gelang eine räumliche Auflösung von 0,2 mm. Die untere Dosisgrenze liegt bei 2000 rad; bei niedrigeren Werten erhält man wegen Inhomogenitäten im unbehandelten Gel keine zuverlässigen Werte. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Steiner, R. F. und A. J. McAlister (Naval Med. Res. Inst., Bethesda, Md., USA). **Fluoreszenzbestimmung als Absolutmethode zur Ermittlung mittlerer Relaxationszeiten bei globulären Proteinen.** (J. Polymer Sci. **24**, 105–123, 1957.)

Messungen der Lebenszeit im angeregten Zustande und des Polymerisationsgrades wurden kombiniert, um die mittlere Relaxationszeit fluoreszierender Konjugate von Rinderserumalbumin, Ovalalbumin und Lysocym zu ermitteln. Eine Reihe von experimentellen Hinweisen für die Gültigkeiten der so berechneten Relaxationszeiten, wie auch dafür, daß die Exaktheit der Aussagen nicht durch zufällig fluoreszierende Verunreinigungen, wie auch durch Anregung innerer Rotationsfreiheitsgrade verfälscht wird, werden angeführt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Cooper, W. und R. K. Smith (Dunlop Res. Centre, Birmingham, England). **Viskosimeter.** (Chem. & Ind. **1957**, 936–937.)

Beschreibung einer einfachen Halterungsvorrichtung und Temperiereinrichtung für erschütterungsfreien Betrieb von Viskosimetern, sowie einer zugehörigen Reinigungsapparatur. Mit der Anordnung war es möglich, durch eine nicht-ausgebildete Hilfskraft täglich 18 Lösungen mit je 6 bis 12 Ablesungen zu analysieren. Die Meßwerte waren dabei mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1% reproduzierbar. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Darbre, A. (Biochem. Dept., King's Coll., Univ. of London, London, England). **Ein Homogenisator-Rührarm aus Kunststoff zur Einpassung in Zentrifugengläser.** (Chem. & Ind. **1957**, 478–479.)

Die Herstellung von Homogenisatoren zur direkten Anwendung in Zentrifugengläsern wird beschrieben. Dabei werden die Rührer aus einer geeigneten Kunstharz- und Monomerenmischung durch Copolymerisation direkt in den Gläsern gewonnen. Solche Homogenisatoren bewährten sich sehr gut im Zeitraume von 9 Monaten beim Einsatz zur Gewinnung von Extrakten aus pflanzlichen und tierischen Geweben.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frei, E. H., D. Treves und H. Eisenberg (The Weizmann Inst. of Sci., Rehovot, Israel). **Verbessertes Rotationsviskosimeter zur Untersuchung von Flüssigkeiten mit geringen und mittleren Schubgeschwindigkeiten.** (J. Polymer Sci. **25**, 273–278, 1957.)

Ein verbessertes Präzisions-Rotations-Viskosimeter mit elektrostatischer Einstellung des Drehmomentes für Anwendung im Centipoise-Bereich wird beschrieben. In diesem Instrument lassen sich Drehmomente zwischen 1 und 500 dyn · cm mit einer Genauigkeit von 0,24 bestimmen. Der Bereich der Schubgeschwindigkeiten reicht von 0,1 bis 200 sec^{-1}. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Englander, S. W. und H. T. Epstein (Dept. of Biophys., Univ. of Pittsburgh, Pittsburgh, Penn., USA). **Optische Methoden zur Messung von Nucleoprotein- und Nukleinsäure-Konzentrationen.** (Arch. Biochem. Biophys. **68**, 144–149, 1957.)

Die Anwendung eines Differentialrefraktometers zur Konzentrationsbestimmung von Nukleoprotein, sowie die des Beckman-Spektralphotometers zur Messung von Nukleinsäure-Konzentrationen wird diskutiert. Man kommt dabei zu dem Schluß, daß auf diesem Wege die Genauigkeit der biochemischen Standardmethoden erreicht werden kann. Die optischen Methoden bieten zudem den Vorteil der Schnelligkeit, außerdem werden dabei die Präparate nicht zerstört.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Koops, J. (Nederlands Instituut voor Zuivelonderzoek (N. I. Z. O), te Ede, Niederlande). **Beschreibung zweier Ultrafiltrationsapparate zum Gebrauch im Laboratorium.** (Chem. Weekblad **53**, 406–408, 1957.)

Zwei besonders zur Ultrafiltration von Milch und Milchprodukten geeignete Apparate wurden entwickelt. Der eine wurde völlig in rostfreiem Stahl ausgeführt und verwendet Dialysierschlauch (Visking Casing SS 60) als Membran. Der Druck läßt sich in weiten Grenzen variieren; bei einem Arbeitsdruck von 12 Atm. beträgt die Filtrationsgeschwindigkeit bei der Ultrafiltration von Milch 50 cm^3/h.

Die zweite Apparatur besteht ausschließlich aus Glas, worin eine Kollodiummembran Verwendung findet, die an einer geeigneten Matrize derart hergestellt wurde, daß sie sackförmig im Auffanggefäß hängt und zwischen Kern und Hülse eines B 29-Normalschliffes eingepaßt gehaltert ist. Hier benötigt man einen Überdruck von 16–18 cm Hg zum Erreichen einer Filtrationsgeschwindigkeit von 50 cm^3/h für Milch.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Biserte, G. (Lab. de Chimie Biol. de la Fac. de Méd. et de Pharm. de Lille, Lille, Frankreich). **Elutionsvorrichtung für Papierchromatographie und Papierelektrophorese.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **39**, 661–664, 1957.)

Beschreibung einer Vorrichtung zur Eluierung kleiner Substanzmengen aus Filtrierpapier. Diese erlaubt die aufeinanderfolgende Durchführung von Papierelektrophoresen oder Papierchromatographien ohne Substanzverlust.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blake, G. G. (Dept. of Chem., Sydney Univ., N. S. W., Sydney, Australien). **Der „Chromatimer", ein Gerät zur Überwachung von chromatographischen Arbeiten.** (Chem. & Ind. **1957**, 248–249.)

Beschreibung einer automatischen Apparatur, die jeweils das rechtzeitige Stoppen bei einer Reihe gleichzeitig durchgeführter chromatographischer Analysen gestattet. Durch Schließen eines elektrischen Kontaktes beim Erreichen einer bestimmten Papierhöhe erfolgt mittels einer Relaisschaltung die Entleerung der restlichen Flüssigkeit aus der Kammer. Somit ist es möglich, auch dann noch einwandfreie Chromatogramme (ohne verwaschene Zonen) zu gewinnen, wenn ihre Entwicklung erst einige Stunden nach Analysenende vorgenommen wird. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pochan, A. R. **Messung der Oberflächenspannungen mittels Kapillar-Tensimetern.** (Génie Chimique **77**, 13–18, 1957.)

Der Autor führt eine Reihe von experimentellen Ergebnissen an, die den gegenwärtig vorherrschenden Theorien zu widersprechen scheinen und die seiner Meinung nach zu einer Revision der heutigen Vorstellungen über die Oberflächenspannung führen können.

Daneben beschreibt er eine neue Methode zur Bestimmung der Dichte von Flüssigkeiten an kleinen Volumen, die die Grenzflächenspannungen ausnützt. Sie dürfte sich für mikrochemische und biologische Untersuchungen eignen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Clunie, A. und C. H. Giles (Dept. of Techn. Chem., The Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, England). **Drehvorrichtung für Adsorptionsversuche in flüssiger Phase.** (Chem. & Ind. **1957**, 481–482.)

Es zeigte sich, daß kontinuierliches Drehen des festen Substrates (Fasern oder Pulver) für die Adsorption dispergierter Substanz aus flüssiger Phase vorteilhafter als Schütteln ist, da hierbei die Gleichgewichtseinstellung schneller verläuft. Eine geeignete Apparatur zum Drehen der Adsorptionsgefäße in einem Thermostatenbad wurde deshalb entwickelt. Um das Zusammenpacken von Fasern bei ihrer Verwendung als feste Phase zu verhindern, lassen sich einfache Substrathalter aus Glas oder Polyäthylen verwenden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Henze, J. (Instit. f. Obstbau d. Univ. Bonn). **Ein einfaches papierchromatographisches Verfahren zur Trennung von Zuckern.** (Naturwiss. **44**, 442–443, 1957.)

Das Prinzip des Verfahrens, nach dem das zwischen zwei dünnwandigen Glasgefäßen gleichen Durchmessers ausgespannte Rundchromatogramm arbeitet, liegt in den Sättigungsdifferenzen zwischen Innen- und Außenatmosphäre und der Verbindung beider. Nicht allein wird die sonst schwierige Trennung zwischen Glukose und Galaktose bzw. Xylose und Lyxose erleichtert, sondern auch die Beweglichkeit von vielen einschlägigen Substanzen mitgeteilt. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Fischer, R. (Psychiatric Res. Unit, Dept. of Public Health, University Hospital, Saskatoon, Canada). **Über Stabilität und chromatographisches Verhalten gewisser 5,6-Dioxyindole und verwandter Derivate.** (Naturwiss. **44**, 443–444, 1957.)

Vielerlei Gruppen von Lösungsmitteln und eine entsprechende Auswahl von Sprühmitteln ermitteln unter Berücksichtigung der Labilität der Lösungsmittel eine sichere Trennung der geprüften Stoffgruppen. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Soran, V. und B. Diaconeasa (Labor. of Plant Physiology, Univ. of „V Babes", Cluj, Rumänien). **Das Ultra-Anoptralmikroskop, eine Verbesserung von Wilska's Methode.** (Naturwiss. **44**, 465, 1957.)

Die Methode Wilska's (s. Mikroskopie **9**, 1, 1954) wird mit Dunkelfeldbeobachtung kombiniert. Dazu dient ein Diaphragma mit zwei konzentrischen Ringaperturen. Gezeigt wird die Anwendung auf botanische Objekte.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Tazawa, M. (Biol. Inst., Naturw. Fakultät, Univ. of Osaka, Japan). **Neue Methode zur Messung des osmotischen Wertes.** (Protoplasma **48**, 342–359, 1957.)

Nachdem I. Stow (Bot. and Zool. [Tokyo] **4**, 1330, 1936) die plasmolytische Methode ersetzt hat, indem er die osmotischen Werte aus Messungen des Elastizitätsmoduls entnahm, H. I. Virgin (Physiol. Plantarium **8**, 954, 1955) ebenso von Messungen der Resonanz-Frequenz ausging, werden hier an *Nitella* unter Vernachlässigung von Änderungen des Zellvolumens und der mechanischen Eigenschaften der Zellwand mit einer dazu konstruierten „Turgorwaage" gemessene Drükke (in g) und daraus resultierende Deformationen (in μ) als Maß für die Turgoränderungen gesetzt (Standardlösung: 10^{-3} mol KCl). Neben dem Verfahren der „Spannungskonstanten" ist ein solches der „Kompensation" entwickelt worden, durch welches das osmotische Verhalten der einzelnen Zelle bei Beeinflussung durch verschiedene KCl- und NaCl-Konzentrationen verfolgt werden kann (Nachweis von Ionenaufnahmen in die Zelle).

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Svensson, H., L. Hagdahl und K.-D. Lerner (LKB-Produkter Fabriksaktiebolag, Stockholm). **Zonenelektrophorese mit einem Dichtegradienten. Stabilitätsbedingungen und Trennung von Serumproteinen.** (Science Tools **4**, H. 1, 1–10, 1957.)

Berechnung der Stabilitätsverhältnisse in der Zonenelektrophorese mit Dichtegradienten. Neben den von Dichte und Konzentration abhängigen eigentlichen Stabilitätsbedingungen am Start werden Bedingungen einer dauerhaften Stabilität untersucht, welche vom Diffusionskoeffizienten abhängen und im allgemeinen nur unter bestimmten Vorsichtsmaßnahmen, wenn auch auf verschiedene Weise, erfüllt werden können. Bei Betrachtung der Stabilitätsbedingungen in der wandernden Zone wird der maximale Substanzgehalt proportional dem Quadrat der Zonenbreite gefunden. Schließlich werden Fraktionierungen von menschlichem Serum behandelt. Danach resultiert für die Methode des Dichtegradienten ein Auflösungsvermögen analog dem anderer elektrophoretischer Verfahren. H. H. Pfeiffer (Bremen)

Vaughan, T. B. (Dept. of Industrial Metallurgy, Univ. of Birmingham, England). **Eine Methode zur Aufbewahrung elektronenmikroskopischer Präparate.** (J. of Sci. Instr. **34**, 420–421, 1957.)

Beschreibung der Konstruktion einer einfachen und billigen Vorrichtung zur Halterung und Auf-

bewahrung elektronenmikroskopischer Präparate unter Verwendung gewöhnlicher Objektträger des Lichtmikroskopes.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Denucé, J. M. (Laboratorium voor Zoölogie, Afdeling Morphologie, Univ. Gent, Belgien). **Über die Trennung von Hämolyse-Proteinen mittels einer modifizierten Stärke-Elektrophorese-Methode.** (Z. Naturforsch. **12b**, 434–436, 1957.)

Eine modifizierte Elektrophorese-Methode auf Stärkegelen zur schnellen Auftrennung biologischer Proteingemische wird angegeben. Diese wurde an den papierelektrophoretisch besonders schwer zu analysierenden Hämolyse-Proteinen erfolgreich getestet. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Moretti, J., G. Boussier u. M. F. Jayle (Lab. de Biochim. de la Fac. de Méd., 45, rue des Saints Pères, Paris (6e), Frankreich). **Methode und erste Anwendungen der Elektrophorese auf Stärkegel.** (Bull. Soc. Chim. Biol. **39**, 593–605, 1957.)

Die Autoren beschreiben Verfahren und Apparatur zur Reproduktion der Elektrophorese auf Stärkegel nach Smithies. Die Elektrophorese auf Stärkegel zeigt sich der Papierelektrophorese an Auflösungsvermögen weit überlegen. Während man bei Seren im letzteren Falle 6 Komponenten nachweisen kann (A, α_1, α_2, β_1, β_2, γ), lassen sich bei der Analyse im Gel wenigstens 12 Banden anfärben. Da das Gel mehr als 85% Wasser enthält, wird dadurch die Wanderung der Proteine stark begünstigt. Da außerdem die Poren des Gels von der Größenordnung der Serumproteine sind, ergibt sich hier ein zusätzlicher Filtrationseffekt, wodurch sich kleinere Moleküle schneller fortbewegen können.

Mit dieser Methode gelang der Nachweis, daß nur ein einziges Haptoglobin I und 6 verschiedene Haptoglobine II in Seren auftreten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Rose, H. E. (King's Coll., Univ. of London, London, England). **Bestimmung der mittleren Teilchengröße von feinen schwarzen Pulvern durch Messung des Reflexionsvermögens.** (J. Appl. Chem. **7**, 244–250, 1957.)

Die mittlere Teilchengröße in „schwarzen" Pulvern mit Partikelgrößen unter einem μ läßt sich aus dem Reflexionsvermögen des einzelnen Pulvers ableiten.

Eine einfache Apparatur zur Messung des Reflexionsvermögens wird beschrieben, ferner werden geeignete Methoden zur Herstellung der reflektierenden Oberfläche angegeben. und es wird gezeigt, daß solche Bestimmungen wesentlich weniger Zeit erfordern als andere Verfahren vergleichbarer Genauigkeit.

Die Ergebnisse lassen vermuten, daß die neue Methode in gleicher Weise, wie sie sich für Routineanalysen der Teilchengröße eignet, ebenso eine extrem empfindliche Möglichkeit zur Untersuchung struktureller Differenzen in sehr feinen Pulvern darstellt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ashton, G. C. (Farm Livestock Research Station, Animal Health Trust, Lilystone Hall, Stock, Essex). **Zonenelektrophorese von Säugetierseren in Stärke-Gelen.**

Die Elektrophorese von Serum-Proteinen in Stärke-Gelen liefert eine bessere Trennung als auf Papier oder in Agar-Gelen. Die Trennung der Serum-Proteine von Rind, Pferd und Hund wurde nach dieser Methode vorgenommen. Die Diagramme sind charakteristisch für die jeweilige Art. Das Verfahren und die Apparatur wurden bereits von Smithies beschrieben, der damit menschliches Serumalbumin untersuchte. Die Elektrophorese wird in Boratpuffer bei 7 V/cm 16 Std. lang durchgeführt. Es werden bei der bis heute besten Trennung von Schweineserum z. B. außer der Albumin-Zone 2 Zonen vor dieser und 13 unmittelbar dahinter liegende schmale Bänder, 3 langsam wandernde Protein-Bänder, eine „diskrete" Linie von veränderlicher Lage und eine diffuse – Globulin – Zone erhalten, die in einer späteren Veröffentlichung charakterisiert werden sollen.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Montgomery, R. (Dept. of Biochemistry, University of Iowa, Iowa City, Iowa, USA). **Bestimmung von Glycogen.** (Arch. Biochem. Biophys. **67**, 378–386 ,1957.)

Die in dieser Arbeit beschriebene kolorimetrische Methode ist einfach und schnell. Sie benutzt stabile Reagentien, und die entstehende Farbe mit einem Absorptionsmaximum bei 489 mμ ändert sich nicht in der Zeit und mit der Temperatur. Proteine und Aminosäuren stören die Reaktion nicht. Dagegen stören Aldehyde, Ketone und Ketosäuren. Diese Substanzen sollen aber in den meisten Geweben nur in sehr geringer Konzentration vorhanden sein. Die Empfindlichkeit liegt bei 5 μg. Um das neue Verfahren auf seine Verwertbarkeit hin zu prüfen, wurde es mit der Concanavalin A-Methode verglichen. Beide Methoden stimmen gut überein. Die Concanavalin A-Methode ist wohl die spezifischste der bisher bekannten Glycogenbestimmungsmethoden. Sie ist ebenfalls einfach durchzuführen, hat aber den Nachteil, nicht so empfindlich zu sein wie die kolorimetrische Methode. Außerdem wird sie durch Substanzen aus Blut und Gehirngewebe gestört. Für besonders kritische Fälle empfiehlt der Autor beide Bestimmungsmethoden gleichzeitig durchzuführen.

W. Stamm (Basel)

Albersmeyer, W. und G. Krampitz (Inst. f. Anat. u. Physiol. d. Haustiere, Univ. Bonn). **Polychromer Nachweis von aromatischen Kohlenwasserstoffen.** (Naturwiss. **44**, 466–467, 1957.)

Nach Ausführen der Papierchromatographie werden die Aromaten der Kohlenwasserstoffreihe mit bestimmten Reagenzien gefärbt und geben so einen sehr einfachen qualitativen Nachweis.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ripan, R., A. Duca, R. Paladi, D. Stänescu und A. Mager (Institutul de Chimie al Academiei R. P. R., Filiala Cluj, Rumänien). **Anwendung der Papierchromatographie (in Elektrolytlösungen und in Wasser) beim Studium der Struktur und bei der Entstehung der Reaktionsmechanismen der Heteropolysäuren, I. Phospho- und Silicomolybdänsäure.** (Naturwiss. **44**, 421–422, 1957.)

Die papierchromatographische Technik ist zum Studium von Strukturen und Reaktionsmechanismen wie zur Erkennung der Wertigkeit der Verbindungen geeignet, und zwar besonders bei Beschränkung auf Elektrolytlösungen und Wasser. Durch qualitative und quantitative Deutungsversuche ist für die Bildung der Heteropolyverbin-

dungen des gesättigten Grenztyps die Vorbildung einer kondensierten Form des Molybdäns als notwendig zu erschließen. Neben den Grenztypverbindungen werden aber auch solche anderer Verhältnisse gebildet. Die aus lichtkolorimetrischen und spektrophotometrischen Untersuchungen erschlossene Struktur der Heteropolyverbindungen wird papierchromatographisch bestätigt.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schümmelfeder, N., K.-E. Ebschner und E. Krogh (Patholog. Inst. d. Univ. Bonn). **Die Grundlage der differenten Fluorochromierung von Ribo- und Desoxyribonucleinsäure mit Acridinorange.** (Naturwiss. **44**, 467–468, 1957.)

Der Farbstoff stellt hochpolymere DNS in gelben, niedrigpolymere Nucleinsäuren in roten Fluoreszenzfarben dar; damit eignet er sich zur Differenzfärbung von Kern- und Cytoplasmanucleoproteiden in Präparaten, deren Vorbehandlung keine Depolymerisierung ergeben hat.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Koloušek, J. (Physiolog. Inst. d. Tschechoslov. Akad. Wiss., Prag 6). **Papierchromatographie der Aminosäuren im Harn.** (Naturwiss. **44**, 398, 1957.)

Zur Vermeidung von Artefakten beim Entsalzen wird eine Technik mit Abkühlung auf 5° und Zentrifugieren des Sediments vorgeschlagen. Es wird zweidimensionale Chromatographie durchgeführt. Aber auch die Papierelektrophorese in Verbindung mit eindimensionaler Technik ist geeignet für die gestellte Aufgabe wie für die Analyse verschiedener Extrakte biologischen Materials.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Varga, M. und L. Ferenczy (Pflanzenphys. Instit. d. Univ. Szeged, Ungarn). **Papierchromatographische Prüfung hemmender Substanzen in fleischigen Früchten.** (Naturwiss. **44**, 398–399, 1957.)

Es werden entsprechend den nach R_f-Werten unterschiedenen vier Hauptwirkungszonen für Ätherextrakte der Stachelbeere eine große Reihe von Substanzen lokalisiert (Lösungsmittel: i-Propanol/Ammoniak/Wasser 10:1:1).
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Armbruster, O. und U. Beiss (Bundesforsch.-Anstalt f. Viruskrankh. d. Tiere, Tübingen). **Papierchromatographie von Phosphatiden.** (Naturwiss. **44**, 420–421, 1957.)

Bei Verwendung von Schleicher & Schüll 2043 und 2045 b Mgl werden als Lösungsmittel empfohlen: Diisobutylketon/Methylisobutylketon/Methyläthylketon/Chloroform/98%ige Ameisensäure/Wasser 30:26:20:110:30:3 und peroxydfreies Tetrahydrofuran/Diisobutylketon/Wasser 45:5:6.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gardell, S. (Chem. Dept. II, Karolinska Institutet, Stockholm, Schweden). **Trennung von Mucopolysacchariden an einer Zellulose-Säule.** (Acta Chem. Scand. **11**, 668–675, 1957.)

Eine Säulenmethode zur Trennung von Mucopolysacchariden durch fraktionierte Eluierung mit Alkohol wird beschrieben. Sie wurde an Substanzmengen zwischen 4 mg bis 4 g getestet. Als Beispiele sind die Trennung der Mucopolysaccharide aus nucleus pulposus und von cornea aufgeführt, ferner die Trennung der isomeren Polysaccharide von Chondroitinschwefelsäure und Heparinmonosulfonsäure. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Griffith, J. C. (School of Appl. Chem., N. S. W. Univ. of Technol., Sydney, Australien). **Die quantitative Bestimmung eines nicht-ionogenen Detergens.** (Chem. & Ind. **1957**, 1041–1042.)

Beschreibung einer UV-spektralphotometrischen Methode, die die Feststellung sehr kleiner Konzentrationsänderungen in Lösungen nichtionogener Seifen (in der Regel Polyäthylenaddukte) gestattet.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pantlitschko, M. und E. Gründig (Med.-chem. Inst. der Univ. Wien, Wien, Österreich). **Die Bestimmung kleiner Proteolysegrade.** (Monatsh. **88**, 259–263, 1957.)

Beschreibung einer Methode für Nachweis und quantitative Bestimmung der Proteolyse mit kleinen Trypsin- und Pepsinmengen. Sie beruht auf der Durchführung der Biuret-Reaktion in der nach Entfernung proteolytischer Fermente enteiweißten Lösung und Messung der Extinktion bei 530 mμ.

Seitens der Verfasser wurde bei ihrer Anwendung nachgewiesen, daß bei kurzer Einwirkungsdauer von geringen Trypsinmengen auf Casein ausschließlich Polypeptide entstehen.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Floyd, D. E., D. E. Peerman und H. Wittcoff (Res. Labs. Gen. Mills Inc., 2010 East Hennepin Ave., Minneapolis, Minn., USA). **Charakteristiken des Systems Polyamid-Epoxyharz.** (J. Appl. Chem. **7**, 250–260, 1957.)

Polyamidharze wurden mit niedermolekularen Harzen mit endständigen Epoxy-Gruppen zur Reaktion gebracht. Die Reaktionsmechanismen für die primären und sekundären Aminogruppen der Polyamide mit den Epoxy-Gruppen werden diskutiert. Weiter vergleicht man Reaktionsbedingungen und Eigenschaften der entstehenden Mischungen, wenn die Epoxyharze mit Amin-Härtern zusammengebracht werden. Die wärmegehärteten Gemische aus Polyamiden und Epoxyharzen sind in hohem Grade adhäsiv, was zum Teil auf die hohe Konzentration der polaren Gruppe zurückzuführen ist; weiter sind sie stark flexibel, bedingt durch die starke innere Plastizität wegen des Fettcharakters des Polyamides. Die physikalischen Eigenschaften einer Reihe solcher Mischharze sind tabelliert, ihre bereits durchgeführten und möglichen Anwendungen werden diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Ivinson, M. G., B. R. Howe und F. M. Karpfen (British Resin Products, Ltd., Hayes Road, Sully, Penarth, Glam, England). **Poly-Epoxy-Harze, ihre chemischen Reaktionen und physikalischen Eigenschaften.** (J. Appl. Chem. **7**, 118–122, 1957.)

Die funktionellen Unterschiede zwischen Di- und Poly-Epoxy-Harzen werden diskutiert unter besonderer Berücksichtigung der verschiedenen Typen von Aminen, die sich für ihre Härtung verwenden lassen. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Allen, F. J. und W. M. Hunter (Bakelite Ltd., Birmingham, England). **Einige Merkmale von Epoxy-Harz-Systemen.** (J. Appl. Chem. **7**, 86–96, 1957.)

Das Härten von Epoxy-Harzen mit Aminen, wie auch die Methode zur Modifizierung poly-

funktioneller Amine zur Vergrößerung ihres Anwendungsbereiches werden diskutiert. Ebenso werden die Einflüsse von Zeit und Temperatur des Härtungsprozesses von Epoxy-Harz-Amin-Systemen auf die Eigenschaften der Produkte kurz behandelt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Paice, E. S. (Shell Chem. Comp. Ltd., London, England). **Epoxy-Harze.** (Chem. & Ind. **1957**, 674 bis 679.)

Im Rahmen eines Sammelreferates werden die wirtschaftliche Entwicklung und die industriellen Anwendungsmöglichkeiten der Epoxyharze behandelt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gregor, H. P., H. Jacobson, R. C. Shair und D. M. Wetstone (Deptm. of Chem. of the Polytechnic Inst. of Brooklyn, New York, USA). **Interpolymere ionenselektive Membranen. I. Darstellung und Eigenschaften von Polystyrolsulfonsäure-Dynel-Membranen.** (J. Phys. Chem. **61**, 141 bis 147, 1957.)

Interpolymere ionenselektive Membranen wurden durch Gießen eines Films aus einer Lösung von linearer Polystyrolsulfonsäure und Dynel, einem Produkt der Copolymerisation von Acrylsäurenitril und Vinylchlorid und Verdampfen des Lösungsmittels gewonnen. Aus Ausgangsmaterialien verschiedenen Molekulargewichts und verschiedenen Lösungsmitteln wurden Filme verschiedener Dicken (5–50 μ) und Polyelektrolyt-Dynel-Verhältnisse ($^1/_{15}$ bis $^1/_2$) bereitet. Durch Messung des Ohmschen Widerstandes, des Potentials von Konzentrationsketten an den Membranen, der (kg-)Molarität der aktiven Gruppen in den Zwischenräumen der Membranen und der osmotischen Durchflußgeschwindigkeit unter Verwendung von Rohrzuckerlösung wurden die Membranen charakterisiert. Potentialmessungen an galvanischen Ketten zeigten, daß die Membranen hochspezifisch gegen Calziumionen sind. Einige allgemeine Eigenschaften interpolymerer Membranen werden ausführlich erörtert.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

Gregor, H. P. und D. M. Wetstone (Deptm. of Chem. of the Polytechnic Inst. of Brooklyn, New York, USA). **Interpolymere ionenselektive Membranen. II. Darstellung und Eigenschaften von Polycarbonsäure-Dynel-Membranen.** (J. Phys. Chem. **61**, 147–151, 1957.)

Als Polycarbonsäurekomponente dient ein lineares Copolymeres aus Vinylmethyläther und Maleinsäureanhydrid. Darstellung und Charakterisierung der Membranen erfolgten analog den unter Interpolymere ionenselektive Membranen. I. Darstellung und Eigenschaften von Polystyrolsulfonsäure-Dynel-Membranen (J. Phys. Chem. **61**, 141–47) beschriebenen Methoden. Die Membranen sind hochspezifisch gegen Calzium, bezogen auf Kalium, aber weniger spezifisch gegen Lithium. Die Ergebnisse werden erörtert und mit den Ergebnissen bei Polystyrolsulfonsäuremembranen verglichen. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Wetstone, D. M. und G. P. Gregor (Deptm. of Chem. of the Polytechnic Inst. of Brooklyn, New York, USA). **Interpolymere ionenselektive Membranen. III. Darstellung und Eigenschaften von anionenselektiven Membranen aus quaternärem Ammonium-Dynel.** (J. Phys. Chem. **61**, 151 bis 154, 1957.)

Als Ammoniumkomponente wurde mit Methyljodid quaternärisiertes Polyvinylimidazol verwendet. Darstellung und Charakterisierung der Membranen erfolgten analog den unter Interpolymere ionenselektive Membranen. I. Darstellung und Eigenschaften von Polystyrolsulfonsäure-Dynel-Membranen (J. Phys. Chem. **61**, 141–47) beschriebenen Methoden. Die Membranen transportieren Chloridionen besser als Jodationen, was möglicherweise dem Einfluß sterischer Faktoren zuzuschreiben ist. Die Ergebnisse werden diskutiert und mit den Ergebnissen bei kationenselektiven Membranen verglichen.
G. Reske (Frankfurt a. M.)

McKelvey, J. G. jr., K. S. Spiegler und M. R. J. Wyllie (Gulf Research & Development Co., Pittsburgh, Pennsylvania, USA). **Salzfiltration durch körner- und membranförmige Ionenaustauscher.** (J. Phys. Chem. **61**, 174–178, 1957.)

Eine Lösung von Natriumchlorid wurde durch eine „Permaplex C-10"-Kationenaustauscherharz-Membran in der Natriumsalzform filtriert. Die austretende Lösung war an Salz verarmt. Dieser Filtrationseffekt kommt wahrscheinlich durch Ionenausschluß und nicht durch Ionenaustausch zustande. Verschiedene Arten von Ionenaustauscherharzkörnern wurden mit Natriumchloridlösung und synthetischem Seewasser ins Gleichgewicht gebracht. Nach Abtrennung von der Lösung wurde die Lösung aus den Harzkörnern herausgepreßt. Die Salzkonzentrationen in diesen Lösungen nahmen allmählich ab. Das Verhältnis der Konzentrationen der verschiedenen gelösten Salze ändert sich ebenfalls mit der Zunahme der Kompression. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Frilette, V. J. (Socony-Mobil Res. Labs., Paulsboro, New Jersey, USA). **Transport durch Elektrogravitation an den Oberflächen synthetischer Ionenaustauschermembranen.** (J. Phys. Chem. **61**, 168–174, 1957.)

Elektrogravitationseffekte treten an vertikalen Ionenaustauscher-Membranen auf. Die Entstehung eines vertikalen Konzentrationsgradienten wird erklärt, indem die Membran als eine Art Elektrode aufgefaßt wird. Der Strom führt zu einer Konzentrationspolarisation und Konvektion von Materie. Die für Membranen möglichen Mechanismen werden qualitativ diskutiert. Fraktionierung von Kationen oder Anionen konnte durch Elektrogravitation bewirkt werden. Es wird die Hypothese aufgestellt, daß die Fraktionierung durch die Unterschiede der Beweglichkeiten der Ionen in der Lösungsphase verursacht wird. Auf die Möglichkeit der kommerziellen Auswertung zur Wasserentsalzung oder Ionenfraktionierung wird hingewiesen. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Stewart, R. J. und W. F. Graydon (Deptm. of Chem. Engin., Univ. of Toronto, Toronto, Canada). **Ionenaustauscher-Membranen. III. Wasserübertragung.** (J. Phys. Chem. **61**, 164–168, 1957.)

Es wurden direkte Messungen des elektroosmotischen Wassertransports durch verschiedene Polystyrolsulfonsäure-Ionenaustauscher-Membranen durchgeführt und die Ergebnisse in Beziehung gesetzt zu der Austauschkapazität und dem Wassergehalt der Membranen. Die Messung der Membranpotentiale bei Membranen verschiedener Kapazität und verschiedenen Divinylbenzolgehalts ergab bei einigen Membranen mit Potentialwerten in der

Nähe der idealen Werte, daß die Abweichungen vom idealen Potential in guter Übereinstimmung stehen mit den aus den Daten für die Wasserübertragung errechneten Werten. Zum gleichen Ergebnis führten Messungen von Membranpotentialen unter den Bedingungen des osmotischen Gleichgewichts. Wenn die Membranzellenpotentiale unter 98% des idealen Potentials lagen, ergab die Berechnung der Abweichungen auf Grund der gemessenen Daten für die Wasserübertragung und die Chloridionenübertragung geringere Werte als die gemessenen Abweichungen. Die Autoren deuten den Effekt durch eine so rasch verlaufende Chloridionendiffusion, daß das reversible Potential nicht gemessen wurde.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Coker, J. N. (Elektrochemicals Department, E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Polyvinylalkohol als Emulgator bei Vinylpolymerisationen.** (Ind. Eng. Chem. **49**, 382 bis 385, 1957.)

Bei Anwesenheit von Polyvinylalkohol können durch Polymerisation anderer Vinylmonomerer hochdisperse Emulsionen gewonnen werden. Polystyrolemulsionen mit 30–40% Festsubstanz wurden erhalten durch Anwendung eines Polyvinylalkohols niedriger Viskosität mit restlichen Acetatgruppen in Verbindung mit einem anionischen oberflächenaktiven Stoff. Mit ähnlichen Emulgatorkombinationen wurden Emulsionen aus Butadien-Styrol-Copolymeren bereitet. Polyvinylchloridemulsionen konnten in Gegenwart von vollständig hydrolysiertem Polyvinylalkohol mittlerer Viskosität dargestellt werden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Lanza, V. L. (Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill, N. Y., USA). **Effekt der Bestrahlung bei Polyäthylen.** (Modern Plastics **34**, 129–36, 1957.)

Durch sorgfältig ausgewählte Behandlung mit ionisierender Strahlung lassen sich bei Polyäthylen bemerkenswerte Verbesserungen mechanischer Eigenschaften, der Hitzebeständigkeit und der Korrosionsfestigkeit erreichen. Dabei werden seine dielektrischen Eigenschaften nicht merklich verschlechtert. Die Strahlenwirksamkeit wurde durch Zusatzstoffe kaum beeinträchtigt, noch wurden die Zusatzstoffe durch die Bestrahlung in schädlicher Weise beeinflußt. G. Reske (Frankfurt a. M.)

Henglein, A. und W. Schnabel (Instit. f. physik. Chemie d. Univ. Köln). **Ein osmotisches Phänomen bei der Quellung oberflächen-gegrafteter Polymerer.** (Naturwiss. **44**, 376, 1957.)

Kompakte makromolekulare Substanzen werden in Gegenwart geeigneter Monomerer γ-Strahlen ausgesetzt, dann bildet sich an der Oberfläche eine Schicht langer Ketten mit semipermeablem Verhalten. In einem nicht-lösenden Lösungsmittel tritt Quellung ein. Andere Versuche führen zu Doppelschicht-Membranen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Gottlieb, M. H., R. Neihof und K. Sollner (Lab. of Phys. Biol., Nat. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases and Lab. of Kidney and Elektrolyte Metabolism, Nat. Heart Inst., Nat. Inst. of Health, Bethesda, Md., USA). **Darstellung und Eigenschaften stark basischer Collodiummatrix-Membranen.** (J. Phys. Chem. **61**, 154–159, 1957.)

Durch Adsorption von Poly-2-vinyl-N-methylpyridiniumbromid aus wäßrigen Lösungen auf vorgeformte hochporöse Collodiummatrix-Membranen, deren Porengröße anschließend durch Trocknen verringert werden kann, entstehen stark basische Collodiummatrix-Membranen extremer elektrochemischer Aktivität. Die Membranen besitzen vorteilhafte mechanische Eigenschaften. Ihre selektive Permeabilität wurde charakterisiert durch Messungen der Anionenaustauschkapazität, des Wassergehalts, der osmotischen Durchflußgeschwindigkeit von Wasser, des Ohmschen Widerstandes und des Potentials von Konzentrationsketten an den Membranen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Kirchhof, F. (Neulußheim, Baden). **Zur Kenntnis der flüssigen Thiokole, insbesondere von Thiokol Liquid Polymer LP-2(R).** (Kautschuk und Gummi **10**, WT 176–78, 1957.)

Die flüssigen Thiokole (Polythiopolymerkaptane) sind durch ihre Thioendgruppen zur Kondensation befähigt. Unter der Einwirkung von Peroxyden gehen die Thiolgruppen in Disulfidbindungen über, und bei seitenständigen Thiolgruppen tritt dreidimensionale Vernetzung und irreversible Gelbildung ein. Dieser Vorgang wird durch zugesetzte Amine noch erheblich aktiviert. Angeregt durch die Beobachtung, daß Piperidin unter dem Einfluß von Tageslicht und besonders UV-Strahlung auch ohne Oxydationsmittel irreversible Umwandlungen in Thiokolmischungen bewirken kann, wurden systematische Untersuchungen über die Einwirkung von Piperidin auf Thiokol LP-2 in Benzol angestellt. Die Reaktionsprodukte wurden hinsichtlich ihrer Löslichkeiten in Aceton und Toluol fraktioniert. Die plastischen Eigenschaften der Fraktionen und ihre Viskositäten werden beschrieben.

J. Rasper (Frankfurt a. M.)

Philippoff, W. und F. H. Gaskins (Philadelphia, USA). **Viskositätsmessungen an geschmolzenem Polyäthylen.** (J. Polymer Sci. **21**, 205–222, 1956.)

Zur Untersuchung der Schmelzviskosität von Polyäthylen wurde ein Schmelzviskosimeter nach Mooney und Ewart gebaut, das in allen Einzelheiten beschrieben wird. Das Gerät arbeitet in zwei Bereichen (Schergeschwindigkeiten zwischen $5 \cdot 10^{-5}$ bis 50 sec^{-1} und von 10^{-2} bis 1000 sec^{-1} mit entsprechenden Schubspannungen von 30–10^5 dyn/cm^2 und 300–10^6 dyn/cm^2). Untersucht wurden zwei Proben Polyäthylen (ϱ = 0,914 und 0,923 g/ml) und weichgemachtes Polyvinylbutyral der Du Pont Nemours Comp. Die Auswertung erfolgte durch die Umrechnung der Schergeschwindigkeit auf unendlich große Platten bei größter Schubspannung ähnlich der Methode von Krieger und Elrod. Gemessen wurde zwischen 100 und 230° C.

Bei niedrigen Schergeschwindigkeiten gehorchen alle drei Proben dem Newtonschen Gesetz. Die aus der Temperaturabhängigkeit dieser Meßwerte berechneten Aktivierungsenergien liegen mit 12 Cal/mol etwas über den von anderen Autoren angegebenen. Die für den nicht Newtonschen Bereich ermittelten Aktivierungsenergien bestätigen das gleichartige Viskositätsverhalten von hochpolymeren Lösungen und geschmolzenem Polyäthylen. Der Übergang vom regulären zum nichtlinearen Fließverhalten liegt für Polyäthylen bei etwa 2000 dyn/cm^2, bei dem weichgemachten Polyvinylbutyral bei 10000 dyn/cm^2.

In der Diskussion der Meßergebnisse werden neben der Einordnung der Aktivierungsenergie für Polyäthylen in die Reihe der anderen Polymeren die Meßergebnisse und Schlüsse mit denen anderer Autoren verglichen. Besonders herausgestellt wird der experimentelle Nachweis des Newtonschen Fließens von geschmolzenem Polyäthylen bei kleinen Scherkräften.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Todd, W. D., D. Esarove und W. M. Smith. **Die Viskositäts-Temperatur-Charakteristika von Plastisolen.** (Modern Plastics **34**, 159, 1956.)

Nach einer Zusammenstellung der vorliegenden Untersuchungen und experimentellen Methoden zur Untersuchung von Plastisolen der Vinylpolymere wird eine Methode zur Messung der Viskositäts-Temperaturbeziehung solcher Systeme beschrieben. Geon 121, 126 und 202 der B. F. Goodrich Chemical Co wurde mit 16 verschiedenen Weichmachern plastifiziert. Füllstoffe, Stabilisatoren und andere Zusätze wurden ebenfalls zugegeben. Die Mischungen alterten bei 25°C einen Tag lang. Die Viskositätsmessung erfolgte in einem Brookfield-Viskosimeter. Die Messungen wurden in Kurven unter verschiedenen Gesichtspunkten zusammengestellt.

Die Ergebnisse der Untersuchungen wurden anwendungstechnisch im Rotations-Form-Verfahren (rotocast) zur Herstellung von Bällen geprüft, ferner bei der Produktion von Tauchartikeln, von Kunststoffschäumen mit offenen Zellen und im Heißsprühverfahren. Wie gezeigt wird, erweisen sich die Viskositätsuntersuchungen als wesentliche Hilfe für die Verarbeitung der Plastisole.

K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Bruin, P. (Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam, Niederlande). **Epoxy-Harze.** (Chem. & Ind. **1957**, 616–620.)

Im Rahmen eines Sammelreferates über Struktur und Reaktionsvermögen der Epoxy-Harze kommt der Autor zu der zwingenden Schlußfolgerung, daß sich die Anwendungsmöglichkeiten dieser Kunststoffklasse nur dann voll ausschöpfen lassen werden, wenn es gelingt, den Wissensstand über ihre Struktur wesentlich zu erweitern.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Toor, H. L. und S. D. Eagleton (Monsanto Chemicals, Ltd., Fulmer Hall, Fulmer Bucks, England). **Das Fließverhalten eines Polymer-Pfropfens und die Schmierung der Teilchen.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 1825–1830, 1956.)

Das Verhalten von Polymerteilchen, die unter Druck durch ein Rohr gepreßt werden, wird untersucht. Insbesondere wird der Druckabfall, bedingt durch die Reibung der Teilchen aneinander und an den Wandungen, eingehend studiert; eine Apparatur zur Messung des Druckabfalles wird an Hand einer Abbildung erläutert. Die Abhängigkeit der Kraftübertragung vom angewandten Druck, von der Länge des Teilchen-Pfropfens, von der Teilchengröße und Größenverteilung, sowie von der Geschwindigkeit, mit welcher der Pfropfen bewegt wird, wird diskutiert. Die bei der Bewegung des Pfropfens auftretenden Reibungsverluste können vermindert werden, wenn man die Oberfläche der Polymerteilchen schmiert; der Einfluß derartiger Schmiermittel wird untersucht.

Die Ergebnisse werden eingehend besprochen, und es wird eine Theorie entwickelt, die zwar einen großen Teil dieser Ergebnisse erklärt, in einigen Fällen aber noch zu Widersprüchen führt.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

b) Elastomere

Jung, P. (Phys. Inst. der Univ. Leipzig). **Temperaturabhängigkeit des plastisch-elastischen Verhaltens von Naturkautschuk bei Schallfrequenzen.** (Plaste u. Kautschuk **4**, 343–346, 1957.)

Die Messung der Temperaturabhängigkeit von Schallgeschwindigkeit und Schallabsorption in Kautschukfäden bei einer Frequenz von rund 1000 Hz im Bereiche von 20 bis 85° C wird beschrieben. Es zeigt sich, daß beide Größen bei Erwärmung abnehmen. Durch einfache molekularkinetische Annahmen ist eine Deutung der Ergebnisse möglich. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lorenz, O. und E. Echte (Kautschukinstitut an der Technischen Hochschule Hannover). **Zur Kenntnis der Vulkanisation hochelastischer Polymerisate. 13. Mitt. Über die Vulkanisation des Naturkautschuks durch Schwefel in Gegenwart von Mercaptobenzothiazol (II).** (Kautschuk und Gummi **10**, WT 81–88, 1957.)

Die Vulkanisation von Naturkautschuk durch Schwefel mit Mercaptobenzothiazol bei Anwesenheit von Zinkstearat wird untersucht. Es wird festgestellt, daß die Induktionsperiode der Schwefel-Abnahme mit fallender Vulkanisationstemperatur zunimmt; die Schwefel-Abnahme selbst ist eine Reaktion erster Ordnung, für die eine Aktivierungsenergie von 19,5 kcal/Mol berechnet wird. Die prozentuale Abnahme des Mercaptobenzothiazols ist bei Anwesenheit von Zinkstearat temperaturunabhängig; pro Mol Benzothiazol werden 5 Mole S_8 umgesetzt. Sowohl Schwefel- als auch Beschleuniger-Abnahme verlaufen mit der gleichen Geschwindigkeit, dagegen verläuft die Vernetzungsreaktion zwar auch nach der ersten Ordnung, jedoch bei Anwesenheit von Zinkstearat mit größerer Geschwindigkeit; die Geschwindigkeitskonstante, berechnet aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtsquellung, beträgt 20,5 kcal/Mol. Die Geschwindigkeitskonstanten der Schwefelabnahme und der Vernetzungsreaktion sind bei konstantem Stearatgehalt von der Beschleunigerkonzentration abhängig, und die Anzahl der Vernetzungsstellen ist proportional der Wurzel aus dem Stearatgehalt; bei konstantem Stearatgehalt ist sie von der Beschleuniger-Menge unabhängig.

W. Krull (Berlin-Dahlem)

Ling, T. H., E. G. Bobalek und G. W. Blum (Case Institute of Technology Cleveland, Ohio). **Verstärkung von synthetischen Elastomeren. Der Einfluß von Ruß-Füllstoffen auf die Bindung von Butyl-Kautschuk an Messing (70/30).** (Ind. Eng. Chem. **48**, 2083–2085, 1956.)

Die bei der Kautschuk-Metall-Bindung wirkenden Kräfte werden studiert; speziell wird untersucht, ob die Kohäsionskräfte des Kautschuks oder die Oberflächenreaktionen bedeutender sind. Aus den Messungen folgt, daß für die Stärke der Kautschuk-Messing-Bindung einmal die Art der Legierung und deren Oberflächenpräparation maßgebend ist, und zum anderen die physikalischen Eigenschaften des Kautschuks, welche durch die Verstärkung mit Ruß variiert werden können. Es wird festgestellt, daß die Kohäsion einen geringeren Einfluß auf die Kautschuk-Metall-Bindung hat

als die Oberflächenadhäsion. Dieses Ergebnis ist weitgehend unabhängig vom Ruß-Typ und der Rezeptur des Elastomers.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Skinner, S. M., E. G. Bobalek, G. W. Blum und T. H. Ling (Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio). **Die Verstärkung von synthetischen Elastomeren. Der Einfluß von Partikelgröße und Typ auf das Spannung-Dehnungs-Verhalten.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 2086–2094, 1956.)

Das Verhalten von Ruß-verstärktem Butylkautschuk kann durch die empirische Blanchard-Parkinson-Gleichung beschrieben werden. Für verstärkten GR-S Kautschuk ist dagegen eine etwas abgeänderte Gleichung erforderlich. Aus der Gleichung folgt, daß die Zahl der Verknüpfungen mit der Zugabe von Ruß, „Mica" oder Zinkoxyd wächst, wobei „Mica" jedoch weniger wirksam ist als Ruß; bei Zugabe von Zinkoxyd nimmt die Härte ab. Im Falle des Butyl-Kautschuks wird die Teilchenfläche pro Bindung aus der Zahl der Verknüpfungen berechnet. Die Werte stimmen mit den von Bueche nach einer anderen Methode ermittelten überein. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Endter, F. und H. Westlinning (Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler, Frankfurt a. M.). **Wirkung feinteiliger fester Stoffe auf Kautschuk und kautschukartige Polymere.** (Angew. Chem. **69**, 219–226, 1957.)

Es werden Vorstellungen entwickelt, die die Kautschuk-Füllstoff-Wechselwirkungen als Polarisationserscheinungen deuten. Zum Studium der Wirkungsweise von Füllstoffen bei der Vulkanisation wird die Oberflächenbeschaffenheit einiger Füllstoffe eingehend untersucht. Es wird gefolgert, daß die Kautschukmolekeln mindestens zeitweise an der Füllstoffoberfläche fixiert werden, da zwischen den Unstetigkeitsstellen des elektrostatischen Oberflächenpotentials der Füllstoffe und dem Elektronengefüge im Kautschuk eine Wechselwirkung besteht, dergestalt, daß das Oberflächenfeld ein Dipolmoment induziert; dies führt zu Coulombscher Anziehung zwischen Füllstoff und Kautschukmolekel. Unter dem polarisierenden Einfluß der Füllstoffoberfläche ist die Kautschukmolekel besonders reaktionsfähig; die Doppelbindungspolarisation kann zur Bildung neuer C-C-Bindungen führen. Der zeitlich mittlere Polarisationszustand der Doppelbindung ist eine Funktion der Oberflächenbeschaffenheit der Füllstoffe. – Neben diesen Polarisationserscheinungen dürfen jedoch die Einflüsse spezifisch chemischer Gruppierungen und die van der Waalsschen Kräfte nicht vernachlässigt werden.
W. Krull (Berlin-Dahlem)

Gaitan, A., G. W. Blum und E. G. Bobalek (Case Institute of Technology, Cleveland, Ohio). **Verstärkung von synthetischen Elastomeren. Glimmer-Füllstoffe in vulkanisiertem GR-S-Kautschuk.** (Ind. Eng. Chem. **48**, 2080–2082, 1956.)

Es werden die Eigenschaften von Glimmer („Mica") als Füllstoff untersucht und mit denen von Ruß verglichen. „Mica 221" ist ein Silikat vom Muskovit-Typ. Insbesondere werden die Spannungs-Dehnungs-Eigenschaften in Abhängigkeit von Art, Menge und Verteilung des Füllstoffes studiert; als Elastomere werden verschiedene Vulkanisate auf GR-S Basis verwendet. Benutzt man die Festigkeit als Kriterium für die Verstärkerwirkung, dann haben 50 Gew.-Teile Glimmer den gleichen Effekt wie 10 Gew.-Teile Ruß. Sehr gut ist die Dehnung der mit Glimmer verstärkten Vulkanisate. Zu einer optimalen Verstärkung gelangt man, wenn Ruß und Glimmer gemeinsam verwendet werden, da sich ihre speziellen Eigenschaften addieren. W. Krull (Berlin-Dahlem)

Bueche, A. M. (Research Laboratory, General Electric Company, Schenectachy, New York). **Zugfestigkeitseigenschaften einfacher Elastomere.** (J. Polymer Sci. **19**, 275, 1956.)

Für nicht-kristalline vernetzte Elastomere wird die Zugfestigkeit theoretisch aus dem Verlauf der Zug-Dehnungskurve und der Zahl der Hauptvalenzbindungen pro Querschnitt der Probe abgeleitet. Für die Zug-Dehnungskurven finden sich bekannte Ansätze. Die Zahl der Hauptvalenzbindungen wird über die Gesamtänderung der freien Energie des Netzwerkes mittels reaktionskinetischer Ansätze bei der Dehnung berechnet. Die Bruchbedingung ist dann gegeben, wenn der Spannungsanstieg durch Dehnung gleich der Spannungsänderung durch Hauptbindungsbruch ist. Die beim Bruch erforderliche Energie zur Bildung neuer Oberfläche wird vernachlässigt.

Die Theorie wurde an Messungen der Zugfestigkeit von Polydimethylsiloxanproben geprüft ($T = 20°$ C) und bestätigt. Die freie Aktivierungsenergie pro Mol brechender Bindungen ist mit 22,6 kcal/mol ebenso groß wie die für denselben Stoff berechnete Aktivierungsenergie bei der Spannungsrelaxation. Die Enthalphieänderung für den Bruch zwischen zwei Vernetzungsstellen ist relativ hoch. K. Jäckel (Ludwigshafen a. Rh.)

Ivanova-Čumakova, L. V. u. P. A. Rebinder (Inst. f. Physikal. Chemie d. Akad. d. Wissensch. Moskau). **Gesetzmäßigkeiten in der Ausbildung der Verschiebungsdeformation und der Spannkraftrelaxation in Elastomeren und deren Lösungen.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 540–547, 1956.)

Am Beispiel des Polyisobutylens wurde die Gesetzmäßigkeit der Entwicklung einer elastischen Deformation (elastischen Nachwirkung) bei gleichbleibendem Zug und des Verschwindens dieser Deformation nach der Entlastung festgestellt. Die ermittelte Beziehung zwischen Deformation und Zeit enthält ein einziges Kennzeichen des untersuchten Systems, das sich über den gesamten Bereich des Entstehens und Verschwindens der Deformation praktisch konstant zeigt und nicht von der Zugspannung abhängt. Eine Gleichung für die Spannungsrelaxation bei vorgegebener konstanter Deformation wurde aufgestellt. Diese Gleichung stimmt gut mit den experimentellen Befunden überein; sie wurde unter der Annahme erhalten, daß der Zugspannungs-Relaxationsvorgang bei konstanter Deformation ein Anwachsen der elastischen und der Fließdeformation verursacht, die zugleich mit der relativen augenblicklichen Deformation abnehmen, was darauf hinausläuft, daß sich dabei eine elastische Deformation ausbildet, die der von Verff. aufgestellten Gesetzmäßigkeit entspricht. K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Dogadkin, B. A., L. G. Senatorskaja, V. I. Guseva, A. V. Susl'akov und P. I. Zakharčenko (Wiss. Forschungsinst. der Reifenindustrie Moskau). **Die Verstärkung von Kautschuk in Latex.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 528–535, 1956.)

Die Bedingungen zur Herstellung haltbarer Vul-

kanisate auf dem Wege der unmittelbaren Einführung von Kanalruß in Butadien-Styrol-Latex SKS-30 wurden aufgeklärt. Der Effekt der Kautschukverstärkung in rußhaltigen Kautschukmischungen wird durch Einbringen von Stoffen wie Casein, Gelatine und Alginsäure in das Gemisch beobachtet. Experimentelle Befunde zeigen, daß der Effekt der Kautschukverstärkung in Gegenwart der oben aufgeführten Stoffe mit folgendem zusammenhängt: a) Mit ihrer instabilisierenden Wirkung und der Bildung von Strukturen, worin ein unmittelbarer Kontakt zwischen den Ruß- und den Kautschukteilchen hergestellt wird. b) Mit der Realisierung von Bedingungen, die das gleichzeitige Abscheiden der Komponenten der Latexmischung beim Ausflocken sicherstellen (Mitfällungseffekt). Die elektrolytische Koagulation von Ruß-Latex-Mischungen führt zur Erhöhung der Haltbarkeit der Vulkanisate. Die Vulkanisation von gefüllten Latexmischungen schreitet langsamer fort als die Vulkanisation gewöhnlicher Gummimischungen gleicher Zusammensetzung.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

Vojuckij, S. S. und R. M. Panič (M. V. Lomonosov-Inst. für Chem. Feintechnologie Moskau). **Elektrochemie disperser Hochpolymerer. 2. Der Einfluß der Verdünnung auf das elektrokinetische Potential von Kügelchen aus synthetischem Latex.** (Kolloidnyj Žurnal 18, 647–655, 1956.)

Beim Verdünnen dialysierter synthetischer Latexe mit Puffermischung steigt das ζ-Potential der Kugeln zunächst etwas an und fällt dann bei einer Konzentration von 0,02–0,20% an Trockenrückstand scharf ab. Das anfängliche Anwachsen erklärt sich vielleicht durch die Verringerung der Ionenstärke im System infolge der Verminderung der Zahl der Teilchen je Volumeinheit, die als polyvalente Ionen anzusehen sind. Der scharfe Potentialabfall beim Verdünnen auf 0,02% Tr. erklärt sich dann als Desorption des Stabilisators von den Kugeln. Mit Hilfe eines von Verff. ausgearbeiteten Verfahrens auf der Grundlage des Oberflächenspannungsvergleichs beim Verdünnen der Ausgangslatexe und der Stabilisatorlösung mit Puffer wird gezeigt, daß bei hinreichend konzentrierten rohen oder dialysierten Latexproben mehr als 99% der Seife in Form einer ungesättigten Seifenschicht an die Teilchen der dispersen Phase adsorbiert ist. Mit dem gleichen Verfahren wurde gezeigt, daß bei hohen Verdünnungen (0,02–0,2% Tr.) die Seife von der Oberfläche der Kugeln in die Flüssigkeit zwischen den Kugeln übergeht. Direkte Beobachtungen der Latexkoagulation mit und ohne Zusatz eines fällenden Elektrolyten zeigen, daß die Aggregationsbeständigkeit sogar stark verdünnter Latices durch die Anwesenheit von Seifenmolekülen auf den Kugeloberflächen bedingt ist.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

8. Textilien und Faserstoffe

a) Natürliche Faserstoffe

Tripp, V. W., A. T. Moore und M. L. Rollins (Southern Regional Research Laboratories, New Orleans, La.). **Die Oberfläche von Baumwollfasern. II. Teil. Veredelte Fasern.** (Text. Res. J. 27, 427-436, 1957.)

Es wird an Hand elektronenmikroskopischer Aufnahmen gezeigt, wie die Oberflächenausbildung durch Reinigung, Bleichung, Mercerisieren, Verminderung des kristallinen Anteils durch Behandlung mit aliphatischen Aminen, Schlichten, Behandlung mit Carboxymethylzellulose, mit kolloider Kieselsäure, mit Polyacrylverbindungen, durch oberflächliche Acetylierung, durch Behandlung mit Polyacrylnitril, mit Beta-Propionitril, durch Einführung von Carboxymethylgruppen sowie durch Behandlung mit Melaminharzen verändert wird.

Es fällt auf, daß durch die Mercerisierung, die, mikroskopisch betrachtet, eine Glättung der Oberfläche herbeiführt, die elektronenmikroskopisch sichtbaren Rauhigkeiten nicht beseitigt werden.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Nowakowski, A. (Institut de Technologie Chimique Organique École Polytechnique, Lodz, Polen). **Der Quellungsmechanismus regenerierter Cellulose.** (J. Polymer Sci. 23, 839–842, 1957.)

Bei der Faserveredlung durch Harze soll sich die Polykondensation nicht auf der Oberfläche, sondern in den Poren der Faser vollziehen. Als Lösungsmittel eignen sich besonders Dioxan, Pyridin und Formamid, da sie das Quellungswasser verdrängen. A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Usmanov, H. U. (Institute of Chemistry of Vegetable Raw Materials of Cotton of the Academy of Sciences of the Uzbek, UDSSR). **Physikalische Chemie der nativen Cellulose.** (J. Polymer Sci. 23, 831–838, 1957.)

Bildungsgeschwindigkeit, Polymerisationsgrad und Packungsdichte (bzw. Wasseraufnahme und Sorptionswärme) der Baumwollzellulose werden in Abhängigkeit von der Wachstumsdauer bzw. vom Blütetermin untersucht.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Gupta, V. D. (Physics Department, Allahabad University, Allahabad-Indien). **Kristallitorientierung in einigen Cellulosefasern.** (J. Polymer Sci. 24, 317–319, 1957.)

Der Orientierungsfaktor f_x nach P. H. Hermans wird röntgenographisch für glänzende und Titan-oxyd-mattierte Viskosekunstseide und für Jute, die in verschiedener Weise nachbehandelt worden ist, ermittelt. Delignifizierte Jute wird durch NaOH leichter desorientiert als native.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

O'Connell, R. A. und M. K. Walden (Western Utilization Research Branch, Agricultural Research Service, U. S. Department of Agriculture, Albany, Cal.). **Einfluß ionisierender Bestrahlung auf die Eigenschaften von Wollfaser.** (Text. Res. J. 27, 516–18, 1957.)

Das Absinken von Reißfestigkeit und Elastizitätsmodul im trockenen und nassen Zustand bei Bestrahlung mit kurzwelligem UV, Röntgenstrahlung, Gammastrahlung mittels Cobalt-60, Kathodenstrahlung unter Benutzung eines Van-de-Graaff-Generators und bei Bestrahlung mittels eines Betatrons wurde untersucht. Der Abbau im kurzwelligen UV ist nicht feuchtigkeitsabhängig und erfolgt verhältnismäßig rasch. Erst oberhalb 5 Millionen REP wird der Abbau beträchtlich. Vernetzung der Wolle wird nicht beobachtet.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Sprokel, G. J. (Research and Development Division, American Viscose Corp., Marcus Hook, Pa). **Elektrostatisches Verhalten von Acetatfaden mit Präparation.** (Text. Res. J. 27, 501–15, 1957.)

Die elektrische Leitfähigkeit eines Fadens aus Zelluloseazetat hängt von der Leitfähigkeit der auf die Faseroberfläche aufgebrachten Präparation ab, während bei Viskosefäden das Fasermaterial selbst eine größere Rolle spielt. Es werden Beziehungen zwischen Ladungshöhe, Umschlingungswinkel und mechanischer Spannung aufgestellt.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

c) Textilveredlung

Nishio, M. (Res. Dept. Tokyo Rayon Co. Ltd., Otsu, Shiga, Japan). **Sorption von monobasischem sauren Farbstoff durch Nylon-6-Faser.** (Bull. Chem. Soc., Japan **30**, 363–367, 1957.)

Das Gleichgewicht für die Aufnahme zweier typisch monobasischen sauren Farbstoffe durch Nylon-6 (Polycapramid) wurde bei verschiedenen Konzentrationen gemessen. Dabei gewann man weitere Aufschlüsse über den Mechanismus der Kombination zwischen Farbstoff und Nylon, der folgende Schritte umfaßt:

1. die Bindung über die basischen Aminenden bei der normalen Acidität des Farbstoffes und

2. eine Kombination über die schwach basischen nicht-terminalen Amidgruppen der polymeren Kette bei niedrigeren p_H-Werten.

Die Langmuir-Gleichung läßt sich gut auf beide Adsorptionsgebiete anwenden.

Die Anionen-Affinitäten der sauren Farbstoffe zu Nylon-6 wurden aus den Daten der Gleichgewichtsverteilung der Farbstoffsäure zwischen Bad und Faser an Hand der Änderung im chemischen Potential für den Prozeß der Farbstoffsorption unter Verwendung einer von Gilbert und Rideal (Proc. Roy. Soc. **A 182**, 335, 1944) für den Fall der Wolle entwickelten Gleichung berechnet. Sie stehen in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Bearbeiter an Nylon-66. Demnach liegen beim Färbeprozeß bei beiden Fasern die gleichen energetischen Verhältnisse vor und anscheinend auch die gleiche Art der Farbstoffhaftung. Eventuelle geringe Differenzen müssen somit aus durch den Produktionsprozeß entstandenen Unterschieden in der physikalischen Struktur bedingt sein. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mel'nikov, B. N. und P. V. Moryganov (Chemisch-Technologisches Institut Ivanovsk). **Der Einfluß hydrophiler Stoffe auf die Diffusion direktziehender Farbstoffe in die Zellulosefaser.** (Kolloidnyj Žurnal **18**, 711–716, 1956.)

In weitem Temperatur- und Elektrolytkonzentrationsbereich wurden die Diffusionskoeffizienten zweier direktziehender Farbstoffe mit und ohne Pyridinzusatz zum Färbebad bestimmt. Bei Zusatz von Pyridin zum Färbebad werden die Koeffizienten der inneren Diffusion direktziehender Farbstoffe größer und die Aktivierungsenergie des Diffusionsvorganges kleiner, wobei die Wirkung um so stärker wird, je größer die Affinität des Farbstoffes zur Faser ist. Das Verhalten des Farbstoffes erklärt sich wohl dadurch, daß die hauptsächliche Hemmung der Diffusionsgeschwindigkeit des Farbstoffes in die Faser mit dem Vorhandensein von Wechselwirkungskräften zwischen dem Farbstoff und der Faser zusammenhängt.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

MacGillavry, D. und H. J. C. Tendeloo. **Die Auffassung von an Sämlingen gemessenen elektrischen Potentialen als Donnan-Potentiale.** (Chem. Weekblad **53**, 141–148, 1957.)

Über die Untersuchung der an Pflanzenkeimlingen gemessenen Wurzelpotentiale wird berichtet. Zur Erklärung der Beobachtungen wird die Donnan-Theorie auf einfache und komplizierte Membransysteme angewandt. Sie wurde ferner erweitert, um auch Systeme zu erfassen, die Komponenten mit schwach-ionogenen Gruppen enthalten, ebenso auf Systeme mit isoionischem Punkt ausgedehnt. Die Art und Weise, wie der p_H-Wert durch die Gleichgewichtseinstellung beeinflußt wird, bzw. sich selbst auf das Gleichgewicht auswirkt, wird erklärt.

Die hier vorgeschlagene Anwendung der Theorie der Membrangleichgewichte läßt vermuten, daß ein gewisser Volumenbruchteil der Wurzeln durch Elektrolyte direkt angegriffen werden kann. In diesem Zusammenhange wird auf die Veröffentlichung von Hope und Stevens (Austr. J. Sci. Res. **B 5**, 335, 1952) über den „scheinbar freien Raum" (= SFR) hingewiesen. Dringen Elektrolyte in den SFR ein, so wäre dies nicht spezifisch, oder zumindest weniger spezifisch, als reguläre physiologische Prozesse sind. Der Eintritt von freier Diffusion muß von einem Ionenaustausch mit den vom Protoplasma und anderer, nichtpermeierender Substanz festgehaltenen Ionen begleitet sein.

Bestimmungen des p_H-Wertes eines sog. „effektiven Punktes" und der „effektiven Pufferkapazität" der nicht-permeierenden Substanz wurde durchgeführt. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fox, E. J. und W. A. Jackson (Soil and Water Conservation Res. Branch, Agricult. Res. Serv., US. Dept. of Agricult., Betsville, Md., USA). **Grenzflächenaktive Substanzen in Kunstdüngern.** (Agricult. & Food Chem. **5**, 578–586, 1957.)

Die Adsorption von grenzflächenaktiven Substanzen innerhalb der Meßapparatur bildet eine erhebliche Fehlerquelle bei der Bestimmung des Ausmaßes der Adsorption solcher Substanzen an der Oberfläche suspendierter Phosphatdüngerpartikel. Deshalb wurde die Methode zur Oberflächenspannungsmessung über das Tropfengewicht so modifiziert, daß ein Kontakt zwischen Lösung und Kapillare ausgeschlossen ist; daneben wurde ein neues Meßverfahren entwickelt, das die Änderung des Tropfenvolumens mit der Oberflächenspannung berücksichtigt.

Anionenseife wird leichter an sauren Oberflächen adsorbiert, Kationenseife dagegen bevorzugt an basischen. Es ist möglich, sauren Düngerpartikeln durch Adsorption von Anionenseifen hydrophile und durch die von Kationenseife hydrophobe Eigenschaften zu verleihen, während bei basischen Düngern der umgekehrte Weg beschritten werden kann. E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Oberlies, F. und A. Dietzel (Max Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg). **Über die Struktur des Quarzglases.** (Glastechn. Ber. **30**, 37–42, 1957.)

Aus der Ermittlung der statistischen Verteilung der Atomabstände an den Zachariasen-Warrenschen Atommodellen von Quarzglas ergibt sich, daß die Maxima der Verteilungskurven nicht mit den von Warren gefundenen Atomabständen übereinstimmen. Der Vergleich dieser Kurven mit den aus Fourier-Aufnahmen errechneten ergab jedoch, daß die Struktur des Quarzglases offenbar einen viel höheren Ordnungsgrad besitzt als ursprünglich angenommen. Die Übereinstimmung mit dem Warrenschen Röntgenbefund ist bei Annahme von Sechserringen am größten. Wahrscheinlich steht die Struktur des Quarzglases der von Hoch-Cristobalit nahe. Für eine größere Fernordnung als vermutet spricht auch das bereits bekannte und jetzt wieder bestätigte Beugungsmaximum entsprechend 7,2 Å und ein weiteres bei 16 Å.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Klasse, F., A. Heiz und J. Hein (Didier-Werke, Wiesbaden). **Vergleichsverfahren zur Ermittlung der Wärmeleitfähigkeit keramischer Werkstoffe.** (Ber. Dtsch. Keram. Ges. **34**, 183–190, 1957.)

Auf Grund der Tatsache, daß sich die Temperaturgefälle in zwei planparallelflächigen, sich eng berührenden Körpern beim Durchfließen eines konstanten Wärmestromes umgekehrt wie ihre Wärmeleitzahl verhalten, wird eine mit einfachen Mitteln zu erstellende Apparatur beschrieben. Im gut isolierten Prüfofen liegt zuunterst auf einem Pt-Blech der zylindrische Prüfkörper, darüber der Testkörper, dessen Wärmeleitfähigkeits-Eichkurve bekannt ist, und obenauf ein Abdeck-Körper aus gleichem Material wie der Testkörper. Thermoelemente werden in entsprechende Rillen der Körper eingeführt. Die seitlichen Abstrahlungen, die zu Ungenauigkeiten führen, werden durch Eichung des Gerätes eliminiert. Die Relativgenauigkeit der Messung beträgt $\pm$ 2% des Wertes.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Salmang, H., W. Deen und A. Vroemen (Laboratorium der N. V. de Sphinx, Maastricht). **Die Gestaltung der keramischen Oberfläche durch Auswirkung der Tonoberflächenspannung.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **34**, 33–38, 1957.)

Die Oberfläche eines Gießschlickers wird von einer tonreichen Membran gebildet, deren Oberflächenspannung beim langsamen Eingießen in eine Gipsform sich in parallelen Rillen bis zu 2,5 mm Breite äußert, die beim Ansaugen und Austrocknen unter weiteren Spannungen stehen. Die Gesamtspannung wird Tonoberflächenspannung genannt. Mit Hilfe dieses Begriffes werden die bisher nicht deutbaren Gießerscheinungen: Gießfell, Gießfleck, Oberflächenschlieren, Oberflächenstreifungen und Wirkung von Verflüssigern und Benetzern auf Viskosität und Plastizität erklärt.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Hedvall, J. A. (Technische Hochschule Göteborg). **Diffusionen in einigen Oxydsystemen.** (Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe, Vorträge, 2. Planseeseminar „De Re Metallica" 1955, Reutte, Tirol. Herausgegeben von F. Benesovsky, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol 1956. Kommissionsverlag Springer-Verlag, Wien. S. 1–7.)

Verf. gibt einen Überblick über Untersuchungen der Selbstdiffusion (SD) an oxydischen Systemen mit Hilfe radioaktiver Markierung. Es zeigt sich, daß die Reaktionen in festen Oxydsystemen (Anlaufreaktionen von Metallen, Spinellbildung, Silikatbildungen) nicht einem einheitlichen Mechanismus folgen, sondern individuell verschiedene Wege gehen. So ist z. B. der SD-Koeffizient für Zink bei 400° in Zinkoxyd-Anlauffarben erheblich größer, als es der Extrapolation der an Sintertabletten aus ZnO gemessenen Temperaturfunktion auf die gleiche Temperatur entspricht. Dagegen ist die Beweglichkeit der Bleiionen in α-PbO praktisch unabhängig von der Anwesenheit von Pb-Metall. Auch bei den Silikaten ergeben sich hohe Aktivierungsenergien für die SD, die bei Orthosilikaten, bei denen keine Verknüpfung der SiO_4-Tetraeder vorliegt, geringer ist als bei den Metasilikaten. Hierin liegt wahrscheinlich die bevorzugte Bildung von Orthosilikaten aus Oxyd und SiO_2 begründet. Kristallographische Umwandlungen beeinflussen die SD erheblich: Die SD von Pb in $PbSiO_3$ und Pb_2SiO_4 zeigen bei verschiedenen Temperaturen liegende Maxima der SD-Konstanten. Da bei den entsprechenden Temperaturen Umwandlungsvorgänge aufgefunden worden sind, ist also durch die Diffusionsmessungen die erhöhte Beweglichkeit von Gitterbausteinen im Umwandlungsintervall direkt nachgewiesen worden.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Brüche, E. und H. Poppa (Physikalisches Laboratorium, Mosbach). **Das Polieren von Glas. Teil III: Oberflächenschichten beim Polierprozeß.** (Glastechn. Ber. **30**, 163–175, 1957.)

Die Arbeiten über den Polierprozeß beim Glas häufen sich in letzter Zeit, und es ergaben sich vielfach Widersprüche, Mißverständnisse und Berichtigungen. Die vorliegende Arbeit, Fortsetzung und Zusammenfassung früherer Arbeiten der Verff. (Teil II: Glastechn. Ber. **29**, 183, 1956) beschäftigt sich mit den Prozessen bei der Filzpolitur. Durch elektronenmikroskopische Aufnahmen wird sichergestellt, daß der Polierprozeß in einer Abtragung des Schleifgebirges und des darunter liegenden, durch Sprünge aufgelockerten Gebietes besteht. Zwar bilden sich bei der Abtragung gelartige Substanzen, die immer mehr zur Tiefe der Schleifgrübchen absinken, doch werden praktisch nie Ablagerungen in tieferen Schleifgrübchen beobachtet, so daß von einem Zuschmieren als Normalvorgang nicht gesprochen werden kann. Diese Substanzen sind weicher als Glas; es scheint aber zweifelhaft, ob man sie als Beilby-Schichten im engeren Sinne bezeichnen darf, denn sie entsprechen gleichzeitig auch den Raleigh-Schichten. Verff. sehen den Mechanismus des Polierens im Zusammenhang von physikalischen und chemischen Vorgängen, während im Gegensatz dazu A. Kaller (Silikattechnik **7**, 380, 1956) die chemischen Vorgänge mehr in den Vordergrund rückt. Das Polieren ist grundsätzlich nicht an die übliche Methode mit Eisenoxyd, Wasser, Filz oder Pech gebunden, sondern läßt sich auch mit Eisenoxyd ohne Wasser oder mit Diamantstaub durchführen. Sehr schöne elektronenmikroskopische Aufnahmen ergänzen die Arbeit. Verff. geben am Schluß in 17 Punkten ihre in den 3 Teilen dieser Arbeitsreihe gewonnenen Erkenntnisse an.

E. Gruner (Mettlach Saar)

Hüttig, G. F. und E. Härtl (Techn. Hochschule Graz). **Über die Adsorptionsfähigkeit von Hartstoffen und deren Beziehungen zur Härte und dem Reaktionsvermögen.** (Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe, Vorträge, 2. Planseeseminar „De Re Metallica" 1955, Reutte, Tirol.

Herausgegeben von F. Benesovsky, Metallwerk Plansee, Reutte, Tirol, 1956. Kommisionsverlag Springer-Verlag, Wien. S. 8–17.)

Chemisch sehr resistente anorganische Stoffe mit ionogenem Gitter, z. B. die Hartstoffe, zeichnen sich durch sehr hohe Affinitäten aus, mit welchen sie NH_3 und wahrscheinlich auch andere Gase an ihrer Oberfläche adsorbieren. Verff. bestimmten die Adsorptionswärmen E'_1 (kcal) pro Mol NH_3 im aktiviert adsorbierten Zustand an Oberflächen von KCl (11,4), RbCl (13,2), NaCl (14,4), KJ (15,3), $BaCl_2$ (24,6), CaF_2 (29,3), $MoSi_2$ und WSi_2 (beide > 40), wobei die chemisch schwer angreifbaren Stoffe die höchsten Adsorptionswärmen aufweisen. Es wird eine auf Grund der W. Biltzschen Affinitätslehre entwickelte Theorie gegeben, wonach die Beziehung gilt: $E' = E'_1 - E'_2$, wobei E' die Bildungsenergie eines richtigen dreidimensionalen Ammoniakates, E'_1 die Wärmetönung der Oberflächenadsorption, E'_2 die aus der Gitterenergie oder Verdampfungswärme berechenbare und mit diesen symbate Gitterdehnungsarbeit bedeutet. E' kann als Maß für die Mikrohärte angesehen werden. Sie ist um so größer, je größer die chemische Resistenz; je größer die Adsorptionsaffinität, desto geringer sind chemische Resistenz und Härte.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Van Keymeulen und W. Dekeyser (Laboratorium voor Kristalkunde, Rozier, 6, Ghent, Belgien). **Dielektrischer Verlust von und Fehlstellen in Tonen.** (J. Chem. Phys. **27**, 172–175, 1957.)

Das dielektrische Verhalten verschiedener Kaolinite wurde im Frequenzbereich zwischen 100 Hz und 20 MHz als Funktion der Temperatur untersucht (20–300°). In den funktionellen Darstellungen von tg δ gegen die Frequenz zeigten sämtliche untersuchten Proben Maxima. Diese sind durch einen Ermüdungseffekt bedingt, der im Kaolinitgitter auftritt. Die Ergebnisse werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Badenhorst, R. P. und G. W. Perold (Sect. of Tar Chem., Sci. and Res. Dept., Iscor, P. O. Box 450, Pretoria, Süd-Afrika). **Die Funktionen der Komponenten des Peches aus Steinkohlenteer unter besonderer Berücksichtigung seiner Viskosität und Kolloidstruktur.** (J. Appl. Chem. **7**, 32–38, 1957.)

Die durch sukzessiven Zusatz von Teerharzen der C_1- und C_2-Fraktionen aus Kohlenteer zu den Teerölen erhaltenen Dispersionen wurden untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß die einzelnen Komponenten die thermische Suszeptibilität der Dispersionen ziemlich gleich beeinflussen. Somit läßt sich die Temperaturverträglichkeit des Straßenteers nicht allein durch Zusammensetzungsänderungen steuern.

Es ergaben sich eine Reihe von Hinweisen zur Stützung der Annahme einer Kolloidnatur des Teerpeches. Demnach scheint die „Teer-Micelle" aus einem C_2-Kern aufgebaut zu sein, der von Schichten aus Teerharz und Teerölen umgeben ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Trapeznikov, A. A. und T. G. Šalopalkina (Inst. f. Physikal. Chemie d. Akad. d. Wissensch. Moskau). **Thixotrope Eigenschaften einiger Druckfarben.** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 232–243, 1957.)

Die Festigkeit und die Zähigkeit zweier Druckfarben sind mit einem Gerät untersucht worden, das nach dem Prinzip koaxialer Zylinder arbeitet. Diese Eigenschaften haben sich als unabhängige und gegenseitig ergänzende Kennzeichen des Strukturzustandes erwiesen, die sich beim Steigen oder Sinken des Geschwindigkeitsgradienten sowie in Ruhe und bei ununterbrochener Deformation ändern. Sie äußern sich bei den zwei Farben in unterschiedlicher Weise. Der Thixotropieeffekt setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, der Festigkeit und der Zähigkeit. Der Festigkeitsanteil kennzeichnet die Zerstörung und den Aufbau eines Strukturgitters in dem kolloiden System und wird abgeschätzt aus der Differenz zwischen dem Festigkeitsmaximum und der Quasi-Gleichgewichts-Schubspannung, die einer quasistationären Strömung entspricht. Der Zähigkeitsanteil, der die Zerstörung und den Aufbau einzelner Teilchenaggregate widerspiegelt, wird aus der Differenz der Quasi-Gleichgewichts-Schubspannungen bestimmt, die der Deformation einer begrenzt oder teilweise aufgebauten oder einer begrenzt oder teilweise zerstörten Struktur entsprechen, und die die volle oder teilweise Breite der Hysteresisschleife festlegt. Bemerkt sei, daß die Viskositätsthixotropie nicht zu einer Anomalie der Zähigkeit führt.

K. Bloss (Frankfurt a. M.)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Korda, P. (Société „Produits et Procédés Techniques", Paris, Frankreich). **Mischen und Mixer.** (Génie Chimique **77**, 70–83, 1957.)

Übersichtsreferat über den heutigen Entwicklungsstand industrieller Mischmaschinen. Ein großer Fortschritt in den Mischverfahren für Pulver und Flüssigkeiten wurde durch Vorrichtungen erzielt, die die Substanz von den Wänden der Mixer entfernen und mit großer Geschwindigkeit in alle Raumrichtungen mit einer Präzision schleudern, die größer ist als die Fehlergrenze ihrer Bestimmung. Mit entsprechenden Vorrichtungen lassen sich weiter Flüssigkeiten und viskose Pasten in Pulver einarbeiten, wobei die Substanz pulverisiert bleibt. Es ist auch möglich, Aggregate in Pulvern zu zerstören und Vinylchlorid unter Vermeidung des pastenartigen Zustandes zum Prägelieren zu bringen. Durch eine entsprechende Verkleidung der Maschinen und Warmluftzufuhr lassen sich Pulver trocknen, wobei jedes Teilchen individuell suspendiert wird, was eine wesentliche Energieeinsparung bedeutet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Ifi-Druck, Werk- und Kunstdruck-GmbH., Mainz

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring-Köln
Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehler Str. 7, Tel. 873533
Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e. V., Köln-Brück, Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473

Neue Folge Nr. 26 November 1957

Bericht über die
18. Wissenschaftliche Hauptversammlung
am 26./27. September in Bad Oeynhausen

Die diesjährige Hauptversammlung unserer Gesellschaft fand am 26./27. September in Bad Oeynhausen statt. Als Hauptthema stand im Mittelpunkt: Kolloidchemie makromolekularer Naturstoffe. Die Teilnehmerzahl betrug etwa 200 Personen, unter ihnen Gäste aus Dänemark, England, Frankreich, Holland, Indonesien, Österreich, Spanien, Schweden sowie der Schweiz.

Am Abend des ersten Vortragstages fand auf Einladung der Kurdirektion ein Konzert des Hamburger Kammerorchesters statt. Den Abschluß des zweiten Vortragstages bildete ein gemeinsames Abendessen im Großen Kursaal des Kurhauses.

Sämtliche Vorträge und Diskussionen werden im Interesse eines schnelleren Erscheinens vom Verlag Dr. D. Steinkopff, Darmstadt, im Rahmen der Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft herausgegeben werden, wobei Ausstattung und Format der Kolloid-Zeitschrift verwandt wird, um äußerlich den Anschluß an frühere Bände der Sammlung zu wahren.

Für Bezieher der Kolloid-Zeitschrift sowie Mitglieder unserer Gesellschaft gewährt der Verlag Dr. D. Steinkopff auf den Ladenpreis einen Nachlaß von 20%.

Mitgliederversammlung

Am Freitag, 27. September, 14,45 Uhr, fand die ordentliche Mitgliederversammlung statt. Der Vorsitzende gibt zunächst einen kurzen Überblick über die Entwicklung der Gesellschaft sowie über den Kassenbestand, welch letzterer nach Begleichung der Verbindlichkeiten für die Tagung ca. DM 7000,— betragen wird (Prüfung der Kasse durch zwei Mitglieder). Auf Antrag des Vorsitzenden erteilt die Versammlung dem Vorstand Entlastung. Zum neuen Vorsitzenden wird einstimmig wiederum Prof. Dr. Erbring-Köln gewählt. Die beiden stellvertretenden Vorsitzenden, Prof. Dr. Stauff-Frankfurt und Dr. Köhler-Düsseldorf, konnten leider infolge Krankheit bzw. anderweitiger Verpflichtung an der Tagung nicht teilnehmen. Herr Erbring schlägt vor, beide Herren wie bisher in den Vorstand zu wählen, welchem Vorschlag die Versammlung zustimmt.

Herr Erbring regt an, die Versammlung wolle den Vorstand ermächtigen, innerhalb der nächsten zwei Jahre das Kuratorium zu berufen, das über die Verleihung des Wolfgang-Ostwald-Preises zu entscheiden hat. Herr Erbring führt hierzu aus, daß Vertreter der verschiedenen Schulen dabei berücksichtigt werden sollen. Es ist geplant, den Ostwald-Preis jungen Kollegen für eine besonders auszuzeichnende experimentelle Arbeit auf dem Gebiet der Kolloidchemie oder -physik zu verleihen. Der Preis soll mit einer Geldspende in Höhe von ca. DM 1500,— bis 2000,— verbunden sein. Herr Scheele schlägt vor, den Preis in Anlehnung an den früher verliehenen Laura R. Leonhard-Preis der Kolloid-Gesellschaft allgemein an Personen zu verleihen, die auf dem Gebiet der Kolloidwissenschaft sich durch besondere Leistungen ausgezeichnet haben. Es wird deshalb die Frage diskutiert, ob es zweckmäßig ist, eine Ostwald-Plakette und einen Ostwald-Preis zu schaffen. Erstere soll an verdiente Kolloidwissenschaftler, letzterer an junge Nachwuchskräfte verliehen werden. Die Versammlung ermächtigt den Vorstand, diese Frage mit dem von ihm zu berufenden Kuratorium zu entscheiden. Herr Meskat hält es für erforderlich, den von den anwesenden Mitgliedern gefaßten Beschluß der Schaffung eines Ostwald-Preises allen Mitgliedern zur Entscheidung vorzulegen, um diesen Beschluß satzungsmäßig rechtskräftig zu machen.

Es werden daher hiermit die Mitglieder aufgerufen, ihre Stellungnahme schriftlich dem Vorsitzenden bis spätestens 1. März 1958 zu unterbreiten. Nichtäußerung wird als Zustimmung bewertet.

Herr Erbring weist nochmals auf die derzeitige Lage der Kolloidwissenschaft an den deutschen Hochschulen hin. In der Bundesrepublik besteht im Gegensatz zu vielen anderen Ländern seit Kriegsende kein Lehrstuhl mehr für Kolloidchemie.

Herr F. H. Müller stellt in Erwägung, ob es nicht angebracht ist, in jedem Jahr eine Tagung abzuhalten. Wie bisher könnten alle zwei Jahre die Hauptversammlungen stattfinden und jeweils in dem tagungsfreien Jahr eine Diskussionsversammlung. Die Vorteile und Nachteile dieses Plans werden kurz gestreift. Der Vorstand wird diesen Vorschlag einer Prüfung unterziehen.

Schluß der Mitgliederversammlung 15,15 Uhr.

Anwesend: 56 Personen.

Ernennungen, Berufungen

Prof. Dr. Wolf von Engelhardt, bisher Honorar-Prof. in Göttingen, hat den an ihn ergangenen Ruf als Nachfolger von Prof. Dr. Spangenberg angenommen und wurde zum o. Prof. für Mineralogie und Direktor des Mineralogischen Instituts der Universität Göttingen ernannt.

Für die Nachfolge von Nobelpreisträger Prof. Dr. M. v. Laue als Direktor des Fritz-Haber-Instituts in Berlin nahm der Senat der Max-Planck-Gesellschaft auf Vorschlag der Chemisch-Physikalisch-Technischen Sektion eine Berufung von Prof. Dr. Laves in Zürich in Aussicht.

Prof. Dr. Ernst Ruska, Direktor des Instituts für Elektronenmikroskopie im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, wurde auf der Ersten Europäischen Konferenz über Elektronenmikroskopie in Stockholm zum Präsidenten der International Federation of Electron Microscope Societies gewählt.

Prof. Dr. K. Schäfer, Ordinarius für Physikalische Chemie an der Univ. Heidelberg, hat einen Ruf auf das Ordinariat für Chemie (mit bes. Berücksichtigung der Physikal-Chemie) an die Univ. Wien erhalten.

Prof. Dr. P. A. Thiessen, Direktor des Instituts für Physikalische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Berlin, wurde zum Vorsitzenden eines neu gebildeten Forschungsrates der Ostzone, welcher als Beirat für naturwissenschaftlich-technische Forschung und Entwicklung dienen soll, bestellt.

Prof. Dr. Carl Wagner-Cambridge/Mass. hat den an ihn ergangenen Ruf, die Leitung des Max-Planck-Institutes für physikalische Chemie in Göttingen als Nachfolger Prof. Dr. K. F. Bonhoeffers zu übernehmen, angenommen.

Prof. Dr. H. Zahn, apl. Prof. an der Univ. Heidelberg, Leiter des Deutschen Wollforschungsinstituts an der T. H. Aachen, hat einen Ruf als ao. Prof. an den neugeschaffenen Lehrstuhl für Textilchemie an der T.H. Aachen erhalten.

Der o. Prof. für Kernchemie in der Fakultät für Allgemeine Ingenieurwissenschaften, Dr. Karl-Erik Zimen, Direktor des Chemischen Instituts für Kernforschung an der Technischen Universität Berlin-Charlottenburg, wurde mit Wirkung vom 1. Oktober d. J. auch zum Honorarprof. für Kernchemie an der Freien Universität ernannt.

Geburtstage

Prof. Dr. med. Hans Schmidt-Freiburg i. Br., ehem. Ordinarius und Direktor des Hygien. Inst. der Univers. Marburg/L., sowie Leiter des Inst. für Experimentelle Therapie u. langj. wissenschaftl. Leiter der Serum-Impfstoff-Produktion der Behring-Werke Marburg/L., vollendete am 31. August d. Js. das 75. Lebensjahr.

Prof. Dr. J. Franck, Leiter des Photosynthese-Forschungsinst. der Univ. Chicago, von 1920–33 in Göttingen tätig, Nobelpreisträger für Physik 1925 (zus. mit G. L. Hertz), Inh. der Max-Planck-Medaille und der Rumford-Medaille, Ehrenbürger der Stadt Göttingen, feierte am 26. August d. Js. den 75. Geburtstag.

Prof. Dr. L. Ruzicka, Zürich, Leiter des Organ. chem. Inst. der E. T. H. Zürich, Nobelpreisträger für Chemie 1939, mehrfacher Ehrendoktor, bes. bekannt durch seine vielfältigen Untersuchungen auf dem Gebiet der Naturstoffe, beging am 13. September seinen 70. Geburtstag.

Termine 1958

13.–18. April
American Chemical Society, 1155, Sixteenth Street, N. W., Washington 6, D. C., USA
133. Meeting of American Chemical Society
Ort: San Francisco/California

7.–10. Mai
Deutsche Kautschuk-Gesellschaft
Frankfurt/M., Mainzer Landstr. 66
Vortragstagung
Ort: Köln

31. Mai bis 8. Juni
Deutsche Gesellschaft für chemisches Apparatewesen (DECHEMA)
Europäisches Treffen für Chemische Technik
ACHEMA XII
Ort: Frankfurt/M.

1.–7. September
International Union of Biochemistry
4th International Congress of Biochemistry
Ort: Wien

21.–25. September
Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte, Bonn/Rh., Meckenheimer Allee 168
100. Tagung Deutscher Naturforscher und Ärzte
Ort: Wiesbaden

Neue Mitglieder

Barthell, Dr. Eduard, Krefeld, Königstr. 192
Dick, Willi, Diplom-Physiker, Marburg/Lahn, Wettergasse 11
Fischer, Dr. Henning, (Technophot), Berlin-Steglitz, Beymestr. 18
Heller, Dr. Siegfried, Dozent, Göttingen, Max-Planck-Str. 10
Hellmuth, Eckhard, Diplom-Physiker, Marburg/Lahn, Renthof 11
Hofmann, G., Dipl.-Ing., Wittenberg, Ernst-Thälmann-Str. 52c
Junghanß, Dr. Helmut Paul, Duisburg, Zieglerstr. 58
Pfefferkorn, Prof. Dr. Gerhard, Münster/Westf., Hüfferstr. 68
Rechmann, Dr. Heinz, Leverkusen-Wiesdorf, Gr. Kirchstr. 67
Thym, G. Alberdingk, Diplom-Chemiker, Laren (Nordholland), Hotel „Witte Huis".
Wobser, Dr. Rudolf, (Messgeräte-Werk Lauda), Lauda/Tauber, Brahmsstr. 23

Verschiedenes

Prof. Dr. G. Schmid, Direktor des Instituts für physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln, wurde zu einem Vortrag für die Mitte November in Paris stattfindende Sitzung der Société de Chimie Physique, eingeladen. Thema des Vortrags: Electrochimie des membranes échangeuses d'ions.

Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7

In Kürze erscheint

VERHANDLUNGSBERICHTE
DER KOLLOID-GESELLSCHAFT · BAND 18

Kolloidchemie makromolekularer Naturstoffe

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN

gehalten auf der 18. Hauptversammlung in Bad Oeynhausen am 26. und 27. September 1957

Herausgegeben in Verbindung mit der Kolloid-Zeitschrift von
HANS ERBRING, Köln, **F. HORST MÜLLER**, Marburg

Der 18. Band der Verhandlungen der Kolloid-Gesellschaft wird im Interesse rascheren Erscheinens nur im Rahmen der Verhandlungsberichte der Kolloid-Gesellschaft herausgegeben, weil bei einer Publikation einzelner Beiträge in der Kolloid-Zeitschrift derzeit zu lange Fristen bis zur Veröffentlichung benötigt würden.

Der Bericht erscheint aber in Ausstattung und Format der Kolloid-Zeitschrift, um so auch äußerlich den Anschluß an die früheren Bände der Sammlung zu wahren.

Den Beziehern der Kolloid-Zeitschrift und den Mitgliedern der Kolloid-Gesellschaft wird auf den Ladenpreis ein Nachlaß von 20 % eingeräumt. Der Umfang wird etwa 180 Seiten mit zahlreichen Abbildungen umfassen, und der Preis wird etwa DM 40,— betragen. *Bei ausreichendem Eingang an Bestellungen kann eine entsprechende Ermäßigung des Preises ermöglicht werden.*

Es empfiehlt sich also sofortige Bestellung, wobei die Bezieher der Kolloid-Zeitschrift am besten durch diejenige Buchhandlung, durch welche sie die Zeitschrift abonniert haben, unter Hinweis auf dieses Abonnement, die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft unter Hinweis auf ihre Mitgliedschaft bestellen.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

VERHANDLUNGSBERICHTE DER KOLLOID-GESELLSCHAFT

Von den Nachkriegsbänden ist noch lieferbar:

Band 15. **Kolloid-Tagung Köln 1951**

(Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 124-126)

IV, 227 Seiten mit 177 Abb. 1952. Karton. DM 30,—

Mit Beiträgen von M. Samec-Ljubljana, R. Wintgen-Köln, E. Matijevic und B. Tezek-Zagreb, D. G. Dervichian-Paris, M. Joly-Paris, D. Peters-Hamburg, J. H. Schulman und T. D. Smith-Cambridge, P. Ekwall-Abo, H. L. Booij-Leiden, J. Stauff-Frankfurt a. M., H. Thiele-Kiel, G. Scheibe und R. Fauß-München, G. Schmid und Mitarbeiter-Stuttgart, H. Erbring und W. Wulf-Köln, W. Lautsch und Mitarbeiter-Berlin, H. Specker-Münster, J. Chedin-Paris, W. Kast-Dormagen, R. Hosemann-Berlin, G. W. Scott Blair-Reading, U. Hofmann-Darmstadt, H. Deuel-Zürich, G. F. Hüttig-Graz, M. Karsulin und V. Stubican-Zagreb, G. Naeser und W. Pepperhoff-Duisburg, A. Dobry-Paris, A. Buzágh-Budapest, W. Neudert und Mitarbeiter-Berlin, L. Ubbelohde-Düsseldorf, A. v. Antropoff-Bonn, F. H. Müller-Marburg, W. Grassmann-Regensburg und J. L. v. Eichborn-Karlsruhe.

Band 16. **Kräfte und Strukturen bei Kolloiden**

Hamburg 1953 (Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 136)

IV, 174 Seiten mit 196 Abb. 1954. Karton. DM 26,—

Mit Beiträgen von A. J. P. Martin-London, D. G. Dervichian und Mitarbeiter-Paris, H. L. Booij-Leiden, D. Bourgoin und M. Joly-Paris, P. Ekwall-Abo, E. J. W. Verwey-Eindhoven, W. Feitknecht-Bern, K. Heckmann-Göttingen, E. Matijevic und B. Tezak-Zagreb, H. Thiele-Kiel, K. Hess-Hannover, E. Gorter-Leiden, J. H. Schulman und J. Leja-Cambridge, S. Heller-Göttingen, G. Weitzel-Göttingen, F. H. Müller-Marburg, H. Schuller-München, H. Lange-Düsseldorf, E. Jenckel-Aachen, J. Kruse-Hamburg, H. J. O. Breitner-Leverkusen, H. H. Pfeiffer-Bremen, H. Erbring und W. Wulf-Köln, J. F. Ehlers-Berlin, W. Pepperhoff-Duisburg und R. Bartunek-Oberbruch.

Band 17. **Grenzflächenprobleme und Reaktionen im kolloiden Zustand**

Bad Oeynhausen 1955 (Sonderausgabe aus Kolloid-Zeitschrift, Band 146)

IV, 176 Seiten mit 144 Abb. 1956. Karton. DM 26,—

Mit Beiträgen von F. Patat-München, W. Scheele-Hannover, R. Bartunek-Oberbruch, G. Langhammer-Leipzig, J. Stauff-Frankfurt a. M., K. Heide-Marburg, A. Dobry-Paris, E. Matijevic und B. Tezak-Zagreb, Th. G. F. Schoon-Bogor, J. H. Schulman und Mitarbeiter-Cambridge, D. G. Dervichian-Paris, R. Grießbach und A. Richter-Wolfen, D. Bourgoin und M. Joly-Paris, A. Buzágh-Budapest, N. Schwarz und C. A. Bezemer-Amsterdam, K. H. Maier-Göttingen, J. L. v. Eichborn-Karlsruhe und E. Jenckel und H. v. Lillin-Aachen.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE

Naturwissenschaftliche Reihe

Begründet von **R. E. Liesegang**

Herausgegeben von

W. Brügel Ludwigshafen — **R. Jäger** Bad Homburg v. d. H.

Seit Kriegsende sind erschienen:

Band 30. **Fortschritte der Serologie**
Von Prof. Dr. **Hans Schmidt**-Freiburg i. Br.
2. Auflage. XXIII, 1114 Seiten mit 87 Abb. 1955. Kunstleder DM 150,—
(Die Neuauflage erschien selbständig außerhalb der Sammlung)

Band 52. **Psychologie**
Die Entwicklung ihrer Grundannahmen seit der Einführung des Experiments
Von Prof. Dr. **Wolfgang Metzger**-Münster i. W.
2. Auflage. XIX, 407 Seiten mit 42 Abb. 1954. Broschiert DM 32,—, Ganzleinen DM 35,—

Band 58. **Die periphere Schmerzauslösung und Schmerzausschaltung**
Eine pharmakologische Analyse der Kausalmechanismen
Von Prof. Dr. **Albrecht Fleckenstein**-Freiburg i. Br.
VIII, 92 Seiten mit 22 Abb. 1950. Brosch. DM 9,50, Ganzleinen DM 11,30

Band 59. **Die Gaselektrode und ihre Anwendungen**
Von Dr. **Ludwig Kratz**-Mainz
XII, 377 Seiten mit 77 Abb. 1950. Brosch. DM 41,50, Ganzleinen DM 44,—

Band 60. **Die Staublungenerkrankungen**
Verhandlungen der 1. Internationalen Staublungentagung Münster i. W. 1949
Herausgegeben von Prof. Dr. **Karl Wilhelm Jötten**-Münster i. W. und Prof. Dr. **Hans Gärtner**-Kiel
XXIV, 424 Seiten mit 273 Abb. 1950. *Vergriffen*

Band 61. **Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen**
Kolloid-Labilitätsreaktionen im Serum und Plasma als Hilfsmittel zur Krankheitserkennung
Von Priv.-Doz. Dr. **Fritz Heepe**-Münster i. W.
XVI, 241 Seiten mit 8 Abb. 1953. Brosch. DM 30,—, Ganzleinen DM 32,—

Band 62. **Einführung in die Ultrarotspektroskopie**
Von Dr. **Werner Brügel**-Ludwigshafen
2. Auflage. XII, 404 Seiten mit 166 Abb. 1957. Brosch. DM 49,—, Ganzleinen DM 52,—

Band 63. **Die Staublungenerkrankungen, Band 2**
Verhandlungen der 2. Internationalen Staublungentagung Münster i. W. 1953
Herausgegeben von Prof. Dr. **Karl Wilhelm Jötten**, Dr. **Werner Klosterkötter** und Prof. Dr. **Gerhard Pfefferkorn**-Münster i. W.
XXXV, 424 Seiten mit 273 Abb. 1954. Brosch. DM 40,—, Ganzln. DM 43,—

Band 64. **Einführung in die Mikrowellenphysik**
Von Prof. Dr. **Gerhard Klages**-Mainz
XI, 279 Seiten mit 135 Abb. 1956. Brosch. DM 29,—, Ganzleinen DM 31,—

Band 65. **Temperaturstrahlung**
Von Dr. **Werner Pepperhoff**-Duisburg
XI, 281 Seiten mit 166 Abb. 1956. Brosch. DM 37,50, Ganzleinen DM 39,50

Band 66. **Die Staublungenerkrankungen, Band 3**
Verhandlungen der 3. Internationalen Staublungentagung Münster i. W. 1957
Herausgegeben von Prof. Dr. **Karl Wilhelm Jötten** und Dr. **Werner Klosterkötter**-Münster i. W.
Etwa XXXII, 480 Seiten mit zahlr. Abb. 1958. In Vorbereitung.

Weitere Bände befinden sich in Vorbereitung

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskript von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany